

H₂O 和 SO₂ 对甲烷在金属铁表面还原 NO 的影响

周 皞^{1,2}, 廖文裕², 苏亚欣², 林越辛¹

(1. 常州工程职业技术学院, 江苏 常州 213164; 2. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要:为考察烟气中 H₂O 和 SO₂ 对甲烷在金属铁表面还原 NO 的影响, 采用程序控温电加热水平陶瓷管反应器, 在 N₂ 气氛和模拟烟气气氛中、300 ~ 1100 °C 下进行了脱硝实验研究, 并对反应后铁样品的组成进行了 X 光衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (ESEM) 和 X 射线能谱 (EDX) 分析。结果表明: 在 N₂ 气氛中 H₂O 及 SO₂ 在高温下与 NO 竞争和金属铁反应, 对金属铁还原 NO 有轻微的抑制作用。在加入甲烷的模拟烟气中, H₂O 和 SO₂ 共存对甲烷在金属铁表面还原 NO 有一定促进作用。水蒸气在高温下对金属铁的氧化过程中, 会生成更多相对疏松的 Fe₂O₃ 氧化层, 有利于 NO 向内扩散与金属铁反应。加入 7% H₂O 和 0.02% SO₂ 的模拟烟气, 反应段过量空气系数 SR₁ = 0.7 和燃烬段过量空气系数 SR₂ = 1.2 时, 在 1000 °C, 有、无 H₂O 及 SO₂ 时脱硝效率分别为 96.9% 和 90.6%。

关键词:NO 还原; 甲烷; 铁; 氧化铁; H₂O; SO₂

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2015)02-0051-05

Influence of H₂O and SO₂ on NO reduction by methane on the surface of iron

ZHOU Hao^{1,2}, LIAO Wenyu², SU Yaxin², LIN Yuexin¹

(1. Changzhou Institute of Engineering Technology, Changzhou 213164, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: In order to investigate the effects of H₂O and SO₂ on NO reduction by methane on the surface of iron, the NO reduction efficiency was tested at 300 °C to 1100 °C in a programmed electric heating horizontal ceramic tube reactor in N₂ and simulated flue gas atmosphere respectively. The component of iron samples after reaction were analyzed by XRD, ESEM and EDX. The results demonstrated that in N₂ atmosphere, H₂O and SO₂ reacted with iron in the competition reaction with NO on the surface of iron which inhibited NO reduction. In the simulated flue gas atmosphere, H₂O and SO₂ promoted NO reduction by methane on the surface of iron. The formation of porous oxide layer of Fe₂O₃ caused by the oxidation of water vapor on iron, enhanced the interaction of NO with metallic iron and then improved NO reduction efficiency. When the excess air ratio was 0.7 in reaction zone (SR₁) and 1.2 in burnout zone (SR₂), the NO reduction efficiency at 1000 °C was 96.9% in the presence of 7% H₂O and 0.02% SO₂, compared with the value of 90.6% in the absence of H₂O and SO₂.

Key words: NO reduction; methane; iron; iron oxides; H₂O; SO₂

0 引 言

煤燃烧过程中释放的 NO_x 是我国大气污染的主要来源, 主要由 NO (>90%) 和 NO₂ 组成。选择性催化脱硝 (SCR) 是脱除 NO_x 的代表性方法。目

前工业烟气脱硝 SCR 工艺主要是用 NH₃ 作还原剂来消除 NO_x, 最常用的催化剂是 WO₃ 或 MoO₃ 掺杂的 V₂O₅/TiO₂^[1]。还原剂 NH₃ 的成本较高且本身有一定毒性, 工艺过程中 NH₃ 的泄漏和未反应 NH₃ 的排放又会对环境造成污染。甲烷储量丰富且分布广

收稿日期: 2014-12-16; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.011

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (NO 51278095); 常州市科技计划 (应用基础研究) 资助项目 (CJ20140008); 江苏省大学生创新创业训练计划项目 (201413102009Y)

作者简介: 周 皞 (1976—), 男, 江苏南京人, 副教授, 博士研究生, 研究方向为大气污染物控制技术。E-mail: 1139131@mail.dhu.edu.cn。通讯作者: 苏亚欣, 教授, 博士。E-mail: suyx@dhu.edu.cn

引用格式: 周 皞, 廖文裕, 苏亚欣, 等. H₂O 和 SO₂ 对甲烷在金属铁表面还原 NO 的影响 [J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 51-55.

ZHOU Hao, LIAO Wenyu, SU Yaxin, et al. Influence of H₂O and SO₂ on NO reduction by methane on the surface of iron [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 51-55.

泛,远比其他烃类容易获得,同时甲烷存在于大多数燃烧过程的尾气中,故用甲烷选择还原 NO 的过程无疑具有更加广阔的实用前景和经济价值^[2]。但是 CH₄ 分子非常稳定,活化困难;而且在有氧参与的反应中,甲烷更容易首先与氧气发生燃烧反应。1992年, Li 等^[3]首先报导 Co-ZSM-5 和 Ga-ZSM-5 对甲烷的 SCR 具有催化活性,使得 CH₄-SCR 成为可能。其他金属,如 Pt^[4], Pd^[5], Ni^[6], Mn^[7], In^[8] 等也都具有一定的催化活性。分子筛催化剂的性能受水蒸气影响较大,是此类催化剂的主要缺陷^[9]。金属氧化物型催化剂是另一种催化甲烷脱硝的催化剂^[10],然而目前各种金属氧化物型催化剂催化甲烷还原 NO 的效率通常比较低^[11]。苏亚欣等^[12-14]、周峰等^[15]研究表明甲烷在金属铁及其氧化物表面能够高效地脱除 NO,且不受烟气中 SO₂ 的影响,水蒸气对甲烷在金属表面还原 NO 的影响较小。通常烟气中同时含有一定体积的 H₂O 和 SO₂,烟气中的 H₂O 和 SO₂ 会通过硫酸盐类化合物的沉积作用使脱硝催化剂发生中毒现象^[16-17],因此在前期研究的基础之上,笔者重点研究烟气中 H₂O 和 SO₂ 共存对甲烷在金属铁表面脱硝的影响,以供实际应用参考。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置示意图见文献^[15],由反应系统、配气系统以及在线分析系统 3 部分构成。实验操作时,首先将铁丝卷(160 mm×80 mm)置于陶瓷管中央位置,通入 N₂ 吹扫以排除反应管中的空气。当烟气分析仪的 O₂ 组分读数为零时电热炉开始程序升温,升温过程需连续通入 N₂ 以保证管内惰性气氛。当加热温度达到反应设定的温度后,通入模拟烟气进行脱硝实验。实验分别在 N₂ 气氛中和模拟烟气气氛中进行,反应温度 300~1100 °C。气体总流量 2 L/min,进口 NO 的体积分数控制为 0.05%,水蒸气的体积分数 0~7%,SO₂ 的体积分数 0.02%,用 N₂ 配平。水蒸气由密闭容器中加热蒸馏水产生,再由 N₂ 载出,通过控制加热温度来调节水蒸气产生量。为防止水蒸气在管路中冷凝,在进入陶瓷管反应器前管路外缠绕加热带保温。由于在脱硝反应中甲烷在氧化铁表面的部分氧化会产生 CO,因此,在脱硝反应的电加热炉 1 之后串联电加热炉 2,并补充足够的 O₂,以保证 CH₄/CO 完全燃烬,减少燃料的浪费以及 CO 二次污染排放。

1.2 分析方法与表征

出口烟气的成分通过烟气分析仪在线检测,本文 NO 的还原效率定义为 NO 的进、出口体积分数之差与其进口体积分数的比值。空气过量系数定义为烟气中的 O₂ 和甲烷完全燃烧所需 O₂ 的物质的量比,记为 SR。当 SR<1 时表示甲烷过量,O₂ 不足;当 SR>1 时表示甲烷不足,O₂ 过量。

反应后铁样品的物相和表面微观状态分别采用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(ESEM)和 X 射线能量色谱仪进行测量。

2 结果与讨论

2.1 N₂ 气氛中 H₂O 和 SO₂ 对金属铁还原 NO 影响

为避免烟气中其他气体的影响,首先在 N₂ 气氛中进行了 H₂O 和 SO₂ 共存对金属铁还原 NO 影响的实验研究。在含有 0.02% SO₂ 的烟气中,分别加入体积分数 2.5%、5%、7% 水蒸气进行脱硝实验,实验时 NO 进口体积分数分别为 0.05%。

实验结果如图 1 所示。在 $\varphi(\text{SO}_2) = 0.02\%$ 有 H₂O 工况条件下,金属铁对 NO 还原效率相对无 H₂O 工况均有所降低,脱硝效率曲线向高温阶段平移了约 100 °C。当温度低于 600 °C 时,金属铁对 NO 基本无还原作用,600~800 °C 内,NO 还原效率大幅上升,800 °C 以上 NO 还原效率基本稳定,在 900 °C 对应 0、2.5%、5%、7% H₂O 含量脱硝效率分别为 99.0%、98.3%、94.9%、94.1%,N₂ 气氛中 H₂O 和 SO₂ 共存对金属铁还原 NO 有轻微的抑制作用。作者前期研究发现,N₂ 气氛中的分别加入 SO₂、H₂O 在高温下都会与 NO 竞争与 Fe 发生反应,增加了金属铁的氧化程度,但对脱硝效率影响较小^[14-15]。

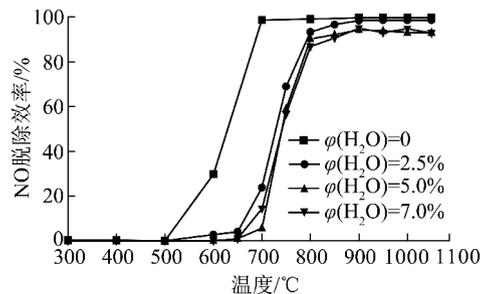
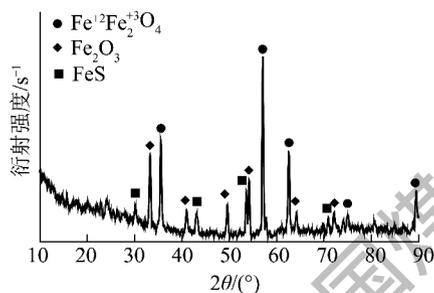
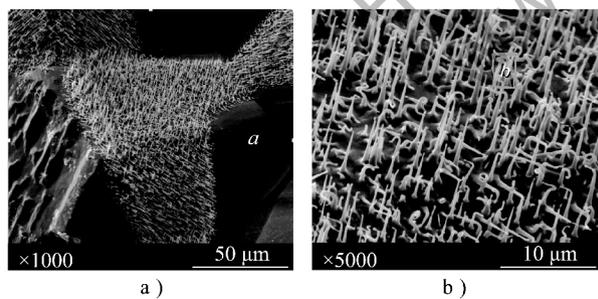


图 1 N₂ 气氛中 H₂O 和 SO₂ 共存对铁还原 NO 效率的影响

在 1100 °C 实验结束后,程序降温在 N₂ 气氛中冷却至室温后,取出铁样品进行 XRD 分析与 SEM 检测,图 2 给出了反应气氛中 0.02% SO₂、5% H₂O 时铁氧化物 XRD 谱图,结果表明主要产物为

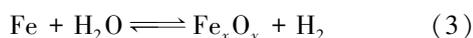
Fe⁺²Fe₂⁺³O₄, Fe₂O₃, FeS。N₂ 气氛中铁还原 NO 后 SEM 照片和 EDX 谱图如图 3、图 4 所示。铁丝卷微观表面相对致密,图 3a 中,在某些区域有大量毛茸茸的针状物;图 3b 中针状物清晰可辨,从表面向外突出。对表面无针状物点位 a 处和针状物点位 b 处进行 EDX 探测发现,样品表面 a 处主要有 Fe、O 和 C 原子,原子百分比分别为 29.85%、55.72% 和 14.43%,样品表面 b 处主要有 Fe、O、S 和 C 及少量 Zn 原子,原子百分比分别为 17.38%、57.93%、3.47% 和 18.41%、2.81%,结果表明针状物中有 S 元素存在。根据 EDX 与 XRD 分析,反应后铁样品微观表面无针状物点位主要成分为 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃,针状物的主要成分为 Fe₃O₄ 和 FeS。SO₂ 与金属铁以及铁的不同氧化物发生反应生成的单质硫(在高温条件下以气相形态),在氧化铁表面的微观孔隙扩散,在一定条件下与铁/氧化铁反应生成 FeS。

图 2 N₂ 气氛中铁还原 NO 后 XRD 谱图图 3 N₂ 气氛中铁还原 NO 后 SEM

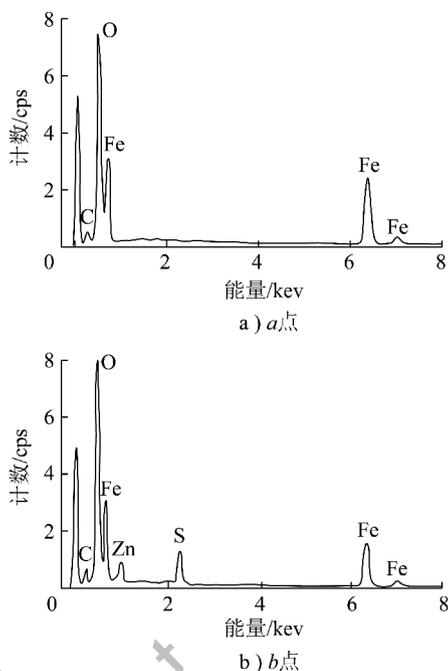
通过 XRD 分析与 EDX 检测结果,可推断出 Fe 与 SO₂ 主要反应为^[14]:



在高温下 Fe 与 H₂O 总反应式可表示为^[18]:



在水蒸气存在条件下,生成的 FeS 和 H₂O 缓慢发生以下反应^[19]:

图 4 N₂ 气氛中铁还原 NO 后 EDX 谱图

2.2 模拟烟气条件下 H₂O 和 SO₂ 对甲烷-金属铁还原 NO 的影响

在燃煤烟气中,常常含有水蒸气、SO₂、过量的 O₂ 等气体,会使催化剂中毒。为研究在混合烟气中 H₂O 与 SO₂ 共存对甲烷在金属铁作用下还原 NO 的影响,进行了模拟烟气条件下的脱硝实验。实验中采用的模拟烟气组分为 0.05% NO、2.0% O₂、7% H₂O、0.02% SO₂、16.8% CO₂,N₂ 配平,混合气体总流量 2 L/min,甲烷的用量由反应管中的空气过量系数控制。第一段炉中过量空气系数记为 SR₁,第二段炉中过量空气系数记为 SR₂。当 SR₁=SR₂ 时表示第二段炉中未补充氧,即未燃烬。当 SR₂=1.2 时表示第二段炉中补充了氧,即燃烬。在 H₂O 和 SO₂ 体积分数为 0,SR₂=1.2 时,SR₁=0.7、0.9、1.2 分别为条件 1、2、3;H₂O 和 SO₂ 体积分数分别为 0 和 0.02%,SR₁=0.7,SR₂=1.2 为条件 4;在 H₂O 和 SO₂ 体积分数为 7% 和 0.02%,SR₂=1.2 时,SR₁=0.7、0.9、1.2 分别为条件 5、6、7。模拟烟气条件下 H₂O 和 SO₂ 对甲烷在金属铁表面还原 NO 影响如图 5 所示。

当烟气中没有 H₂O 和 SO₂ 时,甲烷在金属铁表面还原 NO 的效率与过量空气系数 SR₁ 密切相关。当 SR₁<1 时,在 900 °C 以上温度范围都能取得 90%

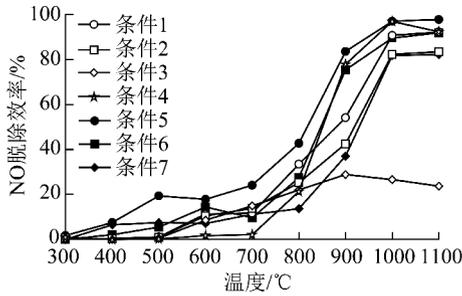


图5 模拟烟气条件下 H_2O 和 SO_2 对甲烷在金属铁表面还原 NO 影响

以上的 NO 还原效率;当 $SR_1 > 1$ 后,NO 还原效率较低,其中的反应机理详见文献[12]。在 H_2O 和 SO_2 共存的烟气氛围中,甲烷在金属铁表面还原 NO 效率随着温度的升高而升高,900 °C 以上温度范围脱硝效率保持稳定,与无 H_2O 和 SO_2 工况相比,总体上 NO 还原效率有一定提高。当 $SR_1 < 1$ 时,即富燃料条件下,在 1000 °C、 $SR_1 = 0.7$ 时有、无 H_2O 和 SO_2 工况时 NO 还原效率分别为 96.9% 和 90.6%,在 1000 °C、 $SR_1 = 0.9$ 时有、无 H_2O 和 SO_2 工况时 NO 还原效率分别为 89.4% 和 82.2%。当 $SR_1 > 1$ 时,即富氧条件下,温度大于 900 °C 时,NO 还原效率显著提高,在 1000 °C、 $SR_1 = 1.2$ 时 NO 还原效率为 81.7% 比无 H_2O 和 SO_2 工况时 26.6% 要高出 2 倍。实验结果与有水蒸气、无 SO_2 条件下实验结果^[15] 非常相似,模拟烟气条件下水蒸气对甲烷在金属铁表面还原 NO 显示出一定的促进作用。

实验结束后,对模拟烟气条件下反应后铁氧化物进行 XRD 分析与 SEM 检测,实验结果如图 6、图 7 所示。

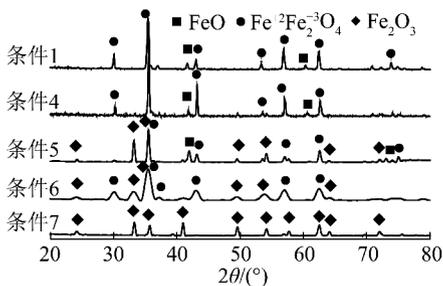
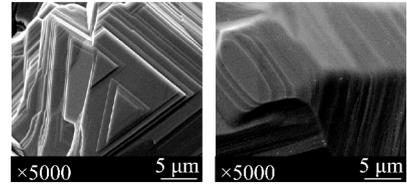
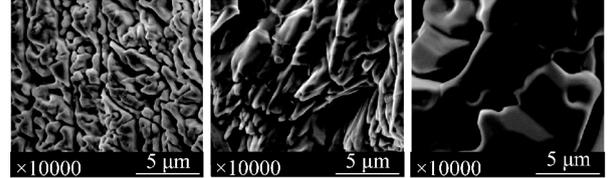


图6 模拟烟气条件下铁还原 NO 后 XRD 谱图

当反应气氛中不含 H_2O 和 SO_2 时,高温下金属铁被氧化主要产物为 FeO 、 $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$,加入 SO_2 后反应产物几乎没有变化。而烟气中加入 H_2O 后,氧化产物成分及其表面结构有较大变化,所有的反应条件下氧化产物都出现了 Fe_2O_3 ,这与高温下水蒸气对金属铁的氧化有关。Pujilaksono 等^[20] 比较了



a) 条件1 b) 条件4



c) 条件5 d) 条件6 e) 条件7

图7 模拟烟气条件下铁还原 NO 后 SEM

在干湿氧气氛围中 400 ~ 600 °C 铁的氧化过程,水蒸气能加速金属铁的氧化,在湿氧气氛围中铁氧化后从内向外依次形成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 。Jonsson 等^[21] 的研究结果表明,水蒸气将增大 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 、特别是 Fe_2O_3 的生长速度,而对 FeO 的生长速度影响不大。反应中甲烷量对氧化产物成分也有影响, $SR_1 = 0.7$ 时,高温下金属铁被氧化主要产物为 Fe_2O_3 、 $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$ 、 FeO ; $SR_1 = 0.9$ 时,铁氧化物主要成分为 Fe_2O_3 、 $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$, $SR_1 = 1.2$ 时,铁氧化物主要成分为 Fe_2O_3 。 Fe_2O_3 为疏松的物质, Fe_3O_4 和 FeO 则相对致密,这在反应后 SEM 也得到了验证。无 H_2O 和 SO_2 条件下反应后铁丝卷样品微观表面(图 6a)较为致密,加入 SO_2 反应后样品微观表面(图 6b)呈鳞片状,而加入水蒸气反应后样品微观表面(图 6c,6d,6e)相对疏松,呈现出一种微孔结构,烟气中 NO 更容易吸附扩散到孔隙内部与未反应的铁反应,在一定程度上促进了 NO 的还原反应,这可能是模拟条件下 H_2O 和 SO_2 共存对甲烷在金属铁表面还原 NO 不但没有抑制作用,反而有一定促进作用的原因。

反应后铁氧化物 XRD 谱图中没有发现硫化物。Holbrook 等^[22] 发现催化剂表面硫酸盐物种在 He 气氛中 600 °C 以下能稳定存在,但在 SCR 反应条件下,400 °C 硫酸盐物种会与表面积碳发生反应,从而脱附分解。在模拟烟气条件下,金属铁与 SO_2 生成的 FeS 与 O_2 可能会发生以下反应^[23]。



3 结 论

1) N_2 气氛中 H_2O 及 SO_2 在高温下与 NO 竞争和金属铁反应,对金属铁还原 NO 有轻微的抑

制作用。

2) 在通入甲烷的模拟烟气氛围中, H₂O 和 SO₂ 共存对甲烷在金属铁表面还原 NO 有一定促进作用。水蒸气在高温下对金属铁的氧化过程中, 生成更多相对疏松的 Fe₂O₃ 氧化层, 有利于 NO 向内扩散与金属铁反应。加入 7% H₂O 和 0.02% SO₂ 的模拟烟气条件下, 在反应段过量空气系数 $SR_1 = 0.7$ 和燃烬段过量空气系数 $SR_2 = 1.2$ 时, 在 1000 °C 时有、无 H₂O 及 SO₂ 脱硝效率分别为 96.9% 和 90.6%。

参考文献:

[1] 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 用于 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 的钒基催化剂[J]. 化学进展, 2012, 24(4): 445-455.

[2] Armor J N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen; a review[J]. Catalysis Today, 1995, 26(2): 147-158.

[3] Li Y, Armor J N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1992, 1(4): L31-L40.

[4] Lónyi F, Valyon J, Gutierrez L, et al. The SCR of NO with CH₄ over Co-, Co, Pt-, and H-mordenite catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 73(1): 1-10.

[5] Pieterse J A Z, Van den Brink R W, Booneveld S, et al. Influence of zeolite structure on the activity and durability of Co-Pd-zeolite catalysts in the reduction of NO_x with methane [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(2): 239-250.

[6] Mihaylov M, Hadjiivanov K, Panayotov D. FTIR mechanistic studies on the selective catalytic reduction of NO_x with methane over Ni-containing zeolites: comparison between NiY and Ni-ZSM-5 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(1): 33-42.

[7] 陈树伟, 闫晓亮, 陈佳琪, 等. 富氧条件下 Mn/ZSM-5 选择催化 CH₄ 还原 NO [J]. 催化学报, 2010, 31(9): 1107-1114.

[8] Maunula T, Ahola J, Hamada H. Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by methane on In/ZSM-5 under lean conditions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 64(1): 13-24.

[9] 荆国华, 李俊华, 杨 栋, 等. 分子筛类催化剂上甲烷选择性催化还原 NO_x 研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(3): 504-510.

[10] Worch D, Suprun W, Gläser R. Supported transition metal-oxide catalysts for HC-SCR De NO_x with propene [J]. Catalysis Today, 2011, 176(1): 309-313.

[11] 荆国华, 李俊华, 杨 栋, 等. 固体超强酸和金属氧化物类催化剂上 CH₄-SCR 还原 NO_x 研究进展[J]. 环境工程学报, 2010, 4(7): 1441-1447.

[12] 苏亚欣, 邓文义, 苏阿龙. 甲烷在氧化铁表面还原 NO 的特性与反应机理研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(9): 1129-1135.

[13] 苏亚欣, 任立铭, 苏阿龙, 等. 甲烷在金属铁及氧化铁表面还

原 NO 的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(11): 1393-1400.

[14] 苏亚欣, 苏阿龙, 任立铭, 等. SO₂ 对甲烷在金属铁表面还原 NO 的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(3): 377-384.

[15] 周 焱, 苏亚欣, 戚越舟, 等. 水蒸气对甲烷在金属铁表面还原 NO 行为的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(11): 1378-1386.

[16] 张金桥, 刘于英, 贺 勇, 等. SO₂ 对 CoH-ZSM-5 催化 CH₄ 还原 NO 催化性能的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1717-1721.

[17] Komvokis V G, Iliopoulou E F, Vasalos I A, et al. Development of optimized Cu-ZSM-5 de NO_x catalytic materials both for HC-SCR applications and as FCC catalytic additives [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 325(2): 345-352.

[18] Zenkov V S, Pasichnyi V V, Red'ko V P. Reduction of iron-containing metallurgical waste to obtain hydrogen with iron vapor method [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, 47(11/12): 733-742.

[19] 侯鹏飞, 赵瑞壮, 上官炬, 等. 水汽气氛下氧化铁基高温煤气脱硫剂再生行为[J]. 煤炭学报, 2010, 35(4): 655-660.

[20] Pujilaksono B, Jonsson T, Halvarsson M, et al. Oxidation of iron at 400-600 °C in dry and wet O₂ [J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1560-1569.

[21] Jonsson T, Pujilaksono B, Fuchs A, et al. The influence of H₂O on iron oxidation at 600 °C: amicrostructural study [J]. Materials Science Forum, 2008, 595/598: 1005-1012.

[22] Holbrook B P M, Baylet A, Retailleau L, et al. Sulphated TiO₂ for selective catalytic reduction of NO_x by n-decane [J]. Catalysis Today, 2011, 176(1): 48-55.

[23] 侯鹏飞, 上官炬, 张海红. 含氧气氛下氧化铁基高温煤气脱硫剂再生行为[J]. 煤炭学报, 2009, 34(1): 84-88.

(上接第 50 页)

[10] 李 勇, 肖 军. 燃煤过程中碱金属赋存迁移规律及相关研究进展[J]. 洁净煤技术, 2005, 11(1): 39-44.

[11] 张 军, 汉春利, 刘坤磊, 等. 煤中碱金属及其在燃烧中的行为[J]. 热能动力工程, 1999, 14(2): 83-85.

[12] 孟建强. 准东煤燃烧及结渣特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 45-47.

[13] 范建勇. 准东煤结渣特性及其配煤灰熔融性试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 29-33.

[14] 邓芙蓉. 利用 TG-DSC、XRD、SEM 等多种手段研究煤灰的熔融特性[D]. 杭州: 浙江大学, 2005: 26-28.

[15] 刘 敬, 王智化, 项飞鹏, 等. 准东煤中碱金属的赋存形式及其在燃烧过程中的迁移规律实验研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(3): 316-322.

[16] 陈安合, 杨学民, 林伟刚. 生物质热解和气化过程 Cl 及碱金属逸出行为的化学热力学平衡分析[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(5): 539-547.