

纳米 $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 复合催化剂对烟煤燃烧性能的影响

闫小川¹, 张宝军², 王调妮¹, 樊喜兵¹

(1. 平凉职业技术学院 生物化工系, 甘肃 平凉 744000; 2. 平凉环境监测站, 甘肃 平凉 744000)

摘要:在煤炭催化领域,无机铁系催化剂易中毒, CaO 分散性较差, 为了提高催化效率, 急需寻求一种新型有机-无机复合燃煤催化剂。采用高温煅烧氧化钙, 二氯化碳溶液浸渍的方法制备负载率为 85.46% 纳米氧化钙负载二茂铁复合催化剂 ($\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$), 并对华亭东华镇煤矿烟煤的烧失率、热值释放率、硫释放率、灰分、灰融性等催化性能进行研究。纳米 $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 复合催化剂在烟煤燃烧过程中的催化性能明显优于单独添加 CaO 和二茂铁的煤样。500 °C 燃烧 2.5 h 时, 添加纳米 $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 复合催化剂煤样烧失率比原煤提高 24.95%, 比添加 1% 纳米 CaO 煤样增加 13.20%, 比添加 1% 二茂铁煤样增加 6.95%。添加纳米 $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 复合催化剂煤样的热值释放率比原煤增加 27.16%, 比添加 1% 纳米 CaO 煤样增加 9.63%, 比添加 1% 二茂铁煤样增加 4.75%。添加纳米 $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 复合催化剂煤样的硫释放率比原煤降低 5.87%, 比添加 1% 纳米 CaO 煤样增加 3.98%, 比添加 1% 二茂铁煤样降低 9.92%。添加纳米 $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 复合催化剂煤样的灰分比原煤降低 10.58%, 比添加 1% 纳米 CaO 煤样降低 13.50%, 比添加 1% 二茂铁煤样增加 4.28%。研究表明: 纳米 $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 复合催化剂在煤炭中分布均匀, 增大了与煤炭分子的接触面积, 增加了反应活性, 加快燃烧速率, 促进硫释放, 降低了灰分, 在催化初期缓慢释放 Fe_2O_3 , 避免催化剂中毒。二者协同催化作用, 具有良好的催化助燃和节能环保作用, 是一种新型高效燃煤催化剂。

关键词: 烟煤; 燃烧; 复合催化剂; 烧失率; 硫释放率; 灰分; 灰融性

中图分类号: TQ53; TK114

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2019)06-0126-06

Effect of composite catalyst of nano-scale CaO supported ferrocene on combustion characteristics of bituminous coal

YAN Xiaochuan¹, ZHANG Baojun², WANG Tiaoni¹, FAN Xibing¹

(1. Department of Biochemical Engineering, Pingliang Vocational and Technical College, Pingliang 744000, China;

2. Pingliang Environmental Monitoring Station, Pingliang 744000, China)

Abstract: In the field of coal catalysis, the inorganic iron catalysts are toxic and the dispersion of CaO is poor. In order to improve the catalytic efficiency, it is urgent to find a new organic-inorganic composite coal catalyst. In this study, the load rate of nanometer calcium oxide supported ferrocene composite catalyst ($\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$) was 85.46%, and ($\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$) was prepared by calcined calcium oxide at high temperature and impregnated with carbon dichloride solution. The catalytic properties of bituminous coal in Huating donghua town coal mine, such as burning loss rate, heat value release rate, sulfur release rate, ash content and ash melting property were studied. The catalytic performance of nanometer $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ composite catalyst was better than that of CaO and ferrocene alone. When burning at 500 °C for 2.5 h, the combustion loss rate of the coal sample with the addition of nanometer $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ composite catalyst is 24.95% higher than that of the raw coal, which is 13.20% higher than that with the addition of 1% nano CaO , and 6.95% higher than that with the addition of 1% ferrocene. The calorific value release rate of the coal sample with nano-cao- $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ composite catalyst increases by 27.16% compared with that of raw coal, 9.63% compared with that of coal with 1% nano CaO and 4.75% compared with that of coal with 1% ferrocene. The sulfur release rate of $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ composite catalyst is 5.87% lower than that of raw coal, 3.98% higher than that of

收稿日期: 2019-01-23; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19012302

基金项目: 2018 年度甘肃省高等学校科研项目一般项目 (2018A-286)

作者简介: 闫小川 (1987—), 男, 甘肃静宁人, 讲师, 硕士, 主要从事有机合成方面的研究。E-mail: yanxiaochuan163@163.com

引用格式: 闫小川, 张宝军, 王调妮, 等. 纳米 $\text{CaO}-\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 复合催化剂对烟煤燃烧性能的影响 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(6):

126-131.

YAN Xiaochuan, ZHANG Baojun, WANG Tiaoni, et al. Effect of composite catalyst of nano-scale CaO supported ferrocene on combustion characteristics of bituminous coal [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(6): 126-131.



移动阅读

CaO with 1% nanometer, and 9.92% lower than that of ferrocene with 1%. The ash content of the coal sample with the addition of nanometer CaO-Fe(Cp)₂ composite catalyst is 10.58% lower than that of raw coal, 13.50% lower than that of coal samples with 1% nano CaO and 4.28% higher than that of coal samples with 1% ferrocene. The results show that nanometer CaO-Fe(Cp)₂ composite catalyst is evenly distributed in coal, which increases the contact area with coal molecules, increases the reaction reactivity, accelerates combustion rate, promotes the sulfur release, reduces the ash content, and releases Fe₂O₃ slowly at the initial stage of catalysis to avoid catalyst poisoning. As a new type of high efficiency coal burning catalyst, it has a broad application prospect.

Key words: bituminous coal; combustion; composite catalyst; burning loss rate; sulfur release rate; ash content; ash fusibility

0 引言

华亭矿区是甘肃省重点产煤矿区之一,拥有丰富的烟煤,由于地处西部欠发达地区,煤炭产业链条短,产品结构单一,煤炭深加工和高附加值产品少,主要以工业燃煤、发电为主。发展洁净煤技术,提高烟煤燃烧利用率,是本地区能源发展的长期战略目标,研究新型高效燃煤催化剂是实现这一战略目标的有效途径。国内外研究表明,氧化钙作为一种煤燃烧供氧剂,不但具有催化助燃作用,还具有良好的固硫作用。氧化钙添加量在 20% 左右时,试样的活化能较原煤略降低,且最大燃烧速率比原煤高,但随着生石灰用量增加,燃尽性能变差^[1-3]。朱继升等^[4]研究认为负载铁催化剂的催化效果要优于普通赤泥催化剂。杨立寨^[5]等研究发现,氧化铁和氧化钙的混合物在 600~700 °C 时对煤中的硫具有良好的固化作用。袁中山等^[6]研究表明一体化添加剂中金属催化组分 Fe₂O₃ 对煤的燃烧和固硫组分 CaO 的固硫均起到了较好的催化促进作用。二茂铁化学性质稳定,无毒无味,具有催化助燃、消烟节能、良好的相容性等优势,是一种潜在的高效燃料催化剂^[7]。庞承新等^[8-9]研究表明在煤炭中加入二茂铁 0.05%,可使 CO 下降 75%。目前,煤中直接添加二茂铁和氧化钙作为催化剂的研究仍存在很多问题,单一的无机铁催化剂,容易中毒,与煤炭分子的表面亲和性较低,单一氧化钙的分散性较差。本文基于纳米氧化钙负载二茂铁(CaO-Fe(Cp)₂)复合催化剂粒径小、分散性能好、协同催化等优势,旨在解决低添加量下单独添加二茂铁或氧化钙时存在的不足,并对华亭东华镇煤矿烟煤的烧失率、热值释放率、硫释放率以及灰分进行研究,分析合成 CaO-Fe(Cp)₂ 复合催化剂对华亭东华镇煤矿烟煤燃烧性能的影响,寻求一种新型高效燃煤催化剂,提高煤炭利用效率。

1 试验

1.1 试验原料和仪器

试验用烟煤取自甘肃省华亭东华镇煤矿,原煤

工业分析见表 1。根据煤炭分类标准^[10],华亭东华镇煤矿原煤属于中高挥发度、高发热量、低硫、中水分、中等固定碳、中灰烟煤。

表 1 原煤工业分析

Table 1 Proximate analysis of raw coal

$A_{ad}/\%$	$M_{ad}/\%$	$V_{daf}/\%$	$FC_{ad}/\%$	$w(S)_{t,d}/\%$	$Q_{gr,d}/(MJ \cdot kg^{-1})$
6.41	11.22	32.36	55.71	0.50	29.48

试验试剂包括二茂铁、二水合醋酸钙、二氯甲烷、氢氧化钠、无水乙醇。试验仪器包括 TQ-3A 多用热量测定仪、KZDL-5000 微机汉显快速测硫仪、MFL-8000 马弗炉 PCS180x150 密封锤式破碎缩分机、HR-4 快速连续灰分测定仪。

1.2 试验流程及方法

1.2.1 纳米氧化钙负载二茂铁的制备

室温下将适量 Ca(CH₃COO)₂·2H₂O 溶解在乙醇溶液中,0 °C 下静置 24 h,超声下将 NaOH 溶液滴入上述溶液中,超声处理约 15 min 后,得到透明溶液。减压蒸馏除去有机物,80 °C 下真空干燥 1 h。最后在 3 °C/min 升温速率下,升温至 530 °C,高温煅烧 15 h 可制得粒径约为 140 nm 的 CaO 颗粒^[11]。将上述制备的纳米 CaO 加入到二茂铁二氯甲烷溶液中,氮气保护下剧烈搅拌 1 h,蒸除溶剂后真空干燥,即可制得负载率为 85.46% 纳米氧化钙负载二茂铁复合催化剂^[12]。

1.2.2 煤样制备及测试

将煤样在密封锤式破碎缩分机中破碎缩分,筛选粒径为 3 mm 以下煤样,称取 100 g 与添加原煤质量 1% 的燃煤催化剂机械混合,再称量 10 g/份,并在压力 20 MPa 下压制成煤块,后将煤块置于 100 °C 烘箱中烘干 1.5 h,密封保存(排除水分影响)备用;将制备好的煤块放入马弗炉,从室温开始逐渐升温;记录煤块表面开始变红时的温度,记录煤块形成火焰时的温度;煤样着火后,调温至 500 °C,分别燃烧 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h,燃烧结束后,取出煤样,冷却到室温,称量渣重,测试渣中的残余热值和含硫量,热值释放率(热值消耗量/原煤块热值)和硫释放率(硫释放量/原煤块含硫量)^[13]。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂对烟煤烧失率的影响

对原煤、添加1% CaO、添加1%二茂铁和添加1%复合催化剂的煤块进行不同燃烧时间的燃烧试验,根据试验数据得到热值释放率变化如图1所示。

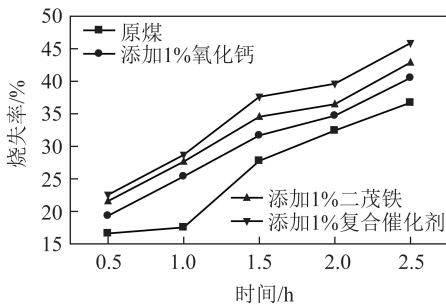


图1 烧失率随时间的变化

Fig.1 Change of burn-off with time

由图1可知,添加任意一种催化剂的煤样烧失率明显高于原煤。二茂铁的催化效优于纳米氧化钙,纳米氧化钙负载二茂铁复合催化剂最好。主要原因是纳米CaO将二茂铁吸附在表面,由于粒径小,在煤炭颗粒中能够均匀分布,加热燃烧过程中,二茂铁在100℃升华,以气体分子充斥在煤炭分子孔隙中,增大了与煤炭分子的接触面积。相比传统无机铁系催化剂,二茂铁具有高度的热稳定性和化学稳定性,高温至470℃,缓慢分解成 Fe_2O_3 , Fe_2O_3 作为催化煤炭燃烧的良好催化剂,加速了烟煤分解^[14]。这一过程避免了无机铁系催化剂反应一开始大量中毒,导致催化剂活性降低的现象。煤燃烧过程中CaO作为氧的活性载体,促进氧从气相向碳表面扩散,有效增加了煤粉反应表面的活性,从而降低了固定碳表面着火温度,有利于脂肪烃类和芳烃烷基侧链的断裂和气体产物的析出^[15]。纳米CaO-Fe(Cp)₂复合催化剂属于二者协同作用^[16],因此在2.5h的烧失率最高,达到45.87%,与原煤相比,添加纳米CaO-Fe(Cp)₂复合催化剂煤样烧失率比原煤提高24.95%,比添加1%纳米CaO煤样增加13.20%,比添加1%二茂铁煤样增加6.95%。

2.2 复合催化剂对烟煤热值释放率的影响

对原煤、添加1% CaO、添加1%二茂铁和添加1%复合催化剂的煤块进行不同燃烧时间的燃烧试验,根据试验数据绘得热值释放率变化如图2所示。

由图2可知,热值释放率随时间变化曲线与烧失率变化曲线基本吻合,说明质量的损失伴随着热量的释放。原煤的热值释放率与时间的线性拟合最好,相关系数 R 为0.998 43。而添加1%纳米CaO、

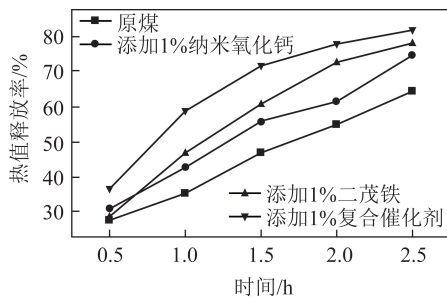


图2 热值释放率随时间的变化

Fig.2 Change of release rate of calorific value with time

添加1%二茂铁、添加1%复合催化剂的煤样线性拟合度较差,说明添加剂的加入打破了原煤燃烧的状态。与原煤样相比,500℃燃烧0.5h,添加1%二茂铁的煤样热值释放率增加3.97%,增幅较小的原因在于二茂铁热分解吸收一部分煤炭燃烧释放的热量,燃烧1h时,热值释放率增加32.86%,可见催化作用逐渐占主导地位。2.5h复合催化剂的热值释放率比原煤增加27.16%,比添加1%纳米CaO煤样增加9.63%,比添加1%二茂铁煤样增加4.75%,添加复合催化剂煤样的热值释放率在1h后均高于原煤、添加1%纳米CaO、添加1%二茂铁的煤样的释放率。

原煤燃烧不充分,渣中含有大量热值有待利用。添加复合催化剂煤样的热值释放率高于单独添加CaO和二茂铁煤样的热值释放率,主要是由于二茂铁中 Fe^{3+} 和CaO中 Ca^{2+} 浸入煤粒内部并均匀分散在煤粒中。焦炭燃烧过程中,复合催化剂协同催化加快了挥发性组分从煤粒内部向外扩散逸出的速度,同时抑制了自由基聚合反应的发生。最重要的是,油性二茂铁具有良好的润湿性,能将其中溶解的各种挥发分携带进入煤内部,最大限度分散在煤内表面上,增大催化剂的活化作用面,充分发挥催化效果。

热值的贡献主要来自固定碳的燃烧,气流中氧先被传递到颗粒表面,然后在焦炭表面与碳氧化生成CO和CO₂。加入纳米氧化钙负载二茂铁复合催化剂一方面可以使挥发分增加,析出速率加快,从而降低煤的着火温度,降低反应所需的活化能,使反应在较低的温度下进行,同时增强分子的热运动,提高煤的热传递,进而达到提高燃烧效率的目的;另一方面,燃煤催化剂中的金属化合物被还原成金属,金属一直处于氧化还原循环中,氧气不断从金属向碳原子传递,加快了氧气的扩散速度,从而促进固定碳的燃烧。

从宏观上看,添加纳米氧化钙负载二茂铁复合

催化剂的煤样燃烧 2 h 热值释放率达到 77.85%, 而原煤、添加 1% CaO、添加 1% 二茂铁煤样燃烧 2.5 h 热值释放率分别为 64.35%、74.64%、78.12%。可见复合催化剂能够加快煤的燃烧速度, 缩短燃尽时间, 提高燃尽率, 使煤燃烧更完全; 燃烧过程中, 复合催化剂可增加平均放热强度, 从而提高火焰温度, 使火焰明亮, 因此烟煤燃烧中复合催化剂能更有效促进热量释放。

2.3 复合催化剂对硫释放率的影响

对原煤、添加 1% CaO、添加 1% 二茂铁和 1% 复合催化剂的煤块进行不同燃烧时间的燃烧试验, 根据试验数据绘得硫释放率变化曲线如图 3 所示。

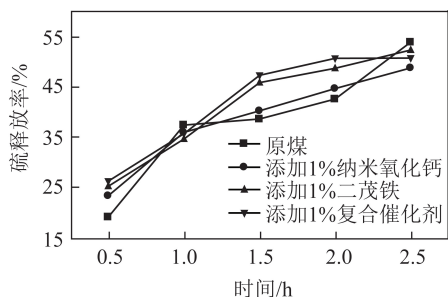


图3 硫释放率随时间的变化

Fig.3 Change of the release rate of sulfur with time

由图 3 可知, 燃烧 0.5 h 时, 原煤的硫释放率 19.23%、添加 1% CaO 的煤样为 23.45%、添加 1% 二茂铁的煤样为 25.32%、添加 1% 复合催化剂的煤样为 26.31%, 添加任何一种催化剂的硫释放率略高于原煤, 催化剂的加入促进了硫的释放。燃烧 1 h 时, 原煤的硫释放率 37.41%、添加 1% CaO 煤样的硫释放率为 35.96%、添加 1% 二茂铁煤样的硫释放率为 34.67%、添加 1% 复合催化剂煤样的硫释放率为 35.73%, 原煤的硫释放率略高于添加任何一种催化剂的硫释放率, 主要原因可能是反应前期, 催化剂的加入造成煤粉灰含量增大, 导致燃烧强度降低, 硫释放率随之降低。随着时间推移, 二茂铁高温分解产生的 Fe_2O_3 , 通过氧传递和电子迁移^[18], 催化煤炭分解产生 SO_2 、 H_2S 、 COS 等, 这些含硫气体分子从煤炭分子表面逸出, 挥发分的逸出增大了煤炭的孔隙, 释放率明显增加。燃烧 1.5、2.0 h 时, 添加任何一种催化剂的硫释放率都略高于原煤的硫释放率^[17]。反应继续进行至 2.5 h 时, 添加纳米 CaO-Fe(Cp)₂ 复合催化剂煤样的硫释放率比原煤降低 5.87%, 比添加 1% 纳米 CaO 煤样增加 3.98%, 比添加 1% 二茂铁煤样降低 9.92%。说明此阶段 CaO 固硫作用逐渐凸显, 一部分硫以硫酸钙的形式残留在煤渣中, 此时铁离子通过与 SO_2 的吸收反应生成 $FeSO_4$ 或

$Fe_2(SO_4)_3$, 降低煤中某些形态的硫氧化生成 SO_2 的量^[19]。由此推断复合催化剂在固硫过程中是先促进释放再反应固定。

2.4 复合催化剂对烟煤燃烧灰分的影响

对原煤、添加 1% CaO、添加 1% 二茂铁和 1% 复合催化剂的煤块进行不同燃烧时间的燃烧试验, 2.5 h 后得到燃烧后灰分分别为 9.92%、10.15%、8.42%、8.78%, 添加纳米 CaO-Fe(Cp)₂ 复合催化剂煤样的灰分比原煤降低 10.58%, 比添加 1% 纳米 CaO 煤样降低 13.50%, 比添加 1% 二茂铁煤样增加 4.28%。可能原因是 CaO 的固硫作用, 生成硫酸钙无机盐使灰分增加。二茂铁分解产生 Fe_2O_3 同样使灰分增加, 但试验结果显示并未增加, 原因在于二茂铁催化作用强于 CaO 的催化作用, 二茂铁的催化主要是二茂铁受热分解生成比表面很大的 Fe_2O_3 微粒, 所生成的 Fe_2O_3 微粒能参与煤炭烃类的焰前反应, 即与烃类在气相氧化过程中产生自由基链式反应, 改善了烃类发生热裂解或脱氢反应的进行过程, 提高燃烧速率, 使燃料充分燃烧, 灰分降低。

2.5 复合催化剂对烟煤灰融性的影响

原煤、添加 1% CaO、添加 1% 二茂铁和 1% 复合催化剂的煤块充分燃烧后, 将煤灰制成一定尺寸的三角锥, 在一定气体介质中, 以一定升温速度加热, 观察灰锥在受热过程中的形态变化, 观测记录 4 个特征熔融温度: 变形温度 DT、软化温度 ST、半球温度 HT 和流动温度 FT。添加不同催化剂的烟煤灰熔融性见表 2。

表 2 添加不同催化剂的灰熔融性

Table 2 Ash melting point with different catalysts

试样	DT/°C	ST/°C	HT/°C	FT/°C
原煤	1 140	1 160	1 200	1 220
添加 1% CaO	1 135	1 158	1 180	1 218
添加 1% 二茂铁	1 135	1 155	1 186	1 215
添加 1% 复合催化剂	1 140	1 160	1 120	1 220

由表 2 可知, 与原煤灰相比, 添加 1% 二茂铁和 CaO 的煤灰变形温度均降低 5 °C, 主要原因是催化剂的加入使得煤灰中碱性氧化物 FeO、CaO 含量增加, 二者易与 SiO_2 等物质作用形成低熔点共融化合物, 降低煤灰的灰融性, 对煤灰有助熔作用^[20]。与原煤灰样相比, 添加 1% 复合催化剂的煤灰样变形温度、软化温度、半球温度、流动温度均未改变, 主要原因可能是复合催化剂添加量为 1% 时, 煤灰中 FeO、CaO 含量低, 不足以改变煤的灰融性。因此, 添加 1% 纳米氧化钙负载二茂铁复合催化剂对华亭

东华镇烟煤的灰融性无影响。

3 结 论

1) 500 ℃ 燃烧 2.5 h 时, 添加纳米 CaO - Fe(Cp)₂ 复合催化剂煤样烧失率比原煤提高 24.95%, 比添加 1% 纳米 CaO 煤样增加 13.20%, 比添加 1% 二茂铁煤样增加 6.95%。

2) 500 ℃ 燃烧 2.5 h 时, 添加纳米 CaO - Fe(Cp)₂ 复合催化剂煤样的热值释放率比原煤增加 27.16%, 比添加 1% 纳米 CaO 煤样增加 9.63%, 比添加 1% 二茂铁煤样增加 4.75%。

3) 500 ℃ 燃烧 2.5 h 时, 添加纳米 CaO - Fe(Cp)₂ 复合催化剂煤样的硫释放率比原煤降低 5.87%, 比添加 1% 纳米 CaO 煤样增加 3.98%, 比添加 1% 二茂铁煤样降低 9.92%。

4) 500 ℃ 燃烧 2.5 h 时, 添加纳米 CaO - Fe(Cp)₂ 复合催化剂煤样的灰分比原煤降低 10.58%, 比添加 1% 纳米 CaO 煤样降低 13.50%, 比添加 1% 二茂铁煤样增加 4.28%。

参考文献 (References):

[1] 王宏光, 刘瑛. 氧化钙固硫性能的研究[J]. 辽宁化工, 2002, 31(1): 9-11.
WANG Hongguang, LIU Ying. Study on the desulfuring properties of calcium oxide[J]. Liaoning Chemical Industry, 2002, 31(1): 9-11.

[2] DENNIS J S, SCOTT S A, HAYHURST A N. In situ gasification of coal using steam with chemical looping: A technique for loading CO₂ from burning a solid fuel[J]. Journal of the Energy Institute, 2006, 97(3): 181-190.

[3] 李梅, 张洪, 谌天兵. 石灰石对煤炭燃烧特性影响的研究[J]. 煤炭转化, 2004, 27(4): 37-41.
LI Mei, ZHANG Hong, CHEN Tianbing. Investigation on the Effects of Limestone on the Characteristics of Combustion[J]. Coal Conversion 2004, 27(4): 37-41.

[4] 朱继升, 张立安, 杨建丽, 等. 煤直接液化铁催化剂的研究进展[J]. 煤炭转化, 2000, 23(3): 13-18.
ZHU Jisheng, ZHANG Lian, YANG Jianli, et al. Development of iron based catalysts for the direct liquefaction of coal[J]. Coal Conversion, 2000, 23(3): 13-18.

[5] 杨立寨, 祁海鹰, 由长福, 等. 中温条件下氧化铁对氧化钙脱硫的活化作用[J]. 化工学报, 2003, 54(1): 86-89.
YANG Lizhai, QI Haiying, YOU Changfu, et al. Activation of Fe₂O₃ to desulfurization with CaO at medium temperature[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2003, 54(1): 86-89.

[6] 袁中山, 吴迪铺, 谭志诚, 等. 燃煤固硫及催化燃烧一体化添加剂的催化作用机理研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 268-272.
YUAN Zhongshani, WU Diyong, TAN Zhicheng, et al. Study

on mechanism of intergrated catalysis for sulfur retention and coal combustion [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technoloy, 2005, 33(3): 268-272.

[7] 国际英, 张教强, 庞维国, 等. 二茂铁及其衍生物的应用[J]. 化学工业与工程技术, 2005, 26(2): 44-46.
GUO Jiying, ZHANG Jiaoqiang, PANG Weiguo, et al. Application of ferrocene and its derivatives[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2005, 26(2): 44-46.

[8] 崔小明, 田言. 二茂铁的制备及应用[J]. 化学工程师, 2000, 25(1): 34-36.
CUI Xiaoming, TIAN Yan. Preparation and application of ferrocene [J]. Chemical Engineer, 2000, 25(1): 34-36.

[9] 庞承新, 梁雷, 李舜安, 等. 添加二茂铁提高柴油燃烧热值的研究[J]. 广西师范学院学报, 2006, 23(1): 39-41.
PANG Chengxin, LIANG Lei, LI Shun'an, et al. Research into the increase of efficiency of diesel oil by additive ferrocene [J]. Journal of Guangxi Teachers and Education University, 2006, 23(1): 39-41.

[10] 煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院. 煤炭产品品种和煤炭质量指标等级: GB/T 17608—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[11] TANG Zhenxing, FANG Xiujuan. Preparation of nano-CaO using sonication method [J]. Journal of Chemical Society of Pakistan, 2013, 19(2): 81-84.

[12] 赵建波, 孙雨安, 谢冰. 二氧化硅负载壳聚糖络合铂催化烯丙基缩水甘油醚硅氢加成反应[J]. 现代化工, 2007, 27(2): 42-44.
ZHAO Jianbo, SUN Yu'an, XIE Bing. Hydrosilylation of allyl glycidyl ether catalyzed by silica-supported chitosan-platinum complex [J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(2): 42-44.

[13] 曹雨琼. 燃煤催化剂对煤炭燃烧性能的影响[J]. 化工管理, 2015(9): 194-196.
CAO Liqiong. Effects of coal combustion catalyst on the characteristics of coal combustion [J]. Chemical Enterprise Management, 2015(9): 194-196.

[14] 贺鑫杰, 张建良, 祁成林. 催化剂对煤粉燃烧特性的影响及动力学研究[J]. 钢铁, 2012, 47(7): 74-79.
HE Xinjie, ZHANG Jianliang, QI Chengliang. Kinetic analysis and effect of catalysts on combustion characteristics of pulverized coal [J]. Iron and Steel, 2012, 47(7): 74-79.

[15] 肖毅, 李瑛, 史晓君, 等. 生石灰对褐煤燃烧特性的影响[J]. 煤炭转化, 2012, 35(4): 64-68.
XIAO Yi, LI Ying, SHI Xiaojun, et al. Effects of quick lime on combustion characteristics of lignite [J]. Coal Conversion, 2012, 35(4): 64-68.

[16] 肖健立, 康华, 王振阳, 等. 燃煤催化剂催化机理的探讨[J]. 煤炭技术, 2002, 21(11): 73-75.
XIAO Jianli, KUANG Hua, WANG Zhenyang, et al. Approach on the catalysis mechanism of fuel coal catalyst [J]. Coal Technology, 2002, 21(11): 73-75.

[17] 马振兴, 郭兴修, 李京, 等. 燃煤催化剂的研究与应用[J]. 热能动力工程, 2001, 16(6): 579-581.
MA Zhenxing, GUO Xingxiu, LI Jing, et al. Research and applica-

- tion of coal catalysts[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2001, 16(6): 579-581.
- [18] 张和平, 陈朝晖, 邱明建, 等. 煤燃烧催化剂研究和应用进展[J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(21): 11-14.
ZHANG Heping, CHEN Zhaohui, QIU Mingjian, et al. Development and application trends for coal combustion[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2007, 15(21): 11-14.
- [19] 杨立寨, 祁海鹰, 由长福, 等. 中温条件下氧化铁对氧化钙脱硫的活化作用[J]. 化工学报, 2003, 54(1): 79-83.
- YANG Lizhai, QI Haiying, YOU Changfu, et al. Activation of Fe_2O_3 to desulfurization with CaO AT medium temperature[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2003, 54(1): 79-83.
- [20] 卢财, 赵俊梅, 荣令坤, 等. 煤灰成分与灰熔融性的关联性分析[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(2): 74-78.
LU Cai, ZHAO Junmei, Rong Lingkun, et al. Correlative analysis of coal ash composition and ash fusion[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2): 74-78.