

弱还原性烟煤氧吸附及其动力学研究

吕俊鑫¹ 赵洪宇¹ 梁新星^{1,2} 李玉环³ 宋 强¹ 王新文¹ 舒新前¹

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 新疆北大青鸟哈密煤化工有限公司, 新疆 哈密 839000;
3. 内蒙古工业大学 能源与动力工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010000)

摘要: 为掌握弱还原性烟煤在自然环境中的低温氧化规律, 预防高温深井煤炭自燃, 采用自制的固定床反应器对哈密煤样(HM) 和灵武煤样(LW) 进行不同载气流量的氧吸附试验, 并对其动力学参数进行了拟合计算。研究结果表明, 与载气中氧体积分数为25%相比, 氧体积分数为15%时, LW和HM煤样氧吸附量明显增大, 当温度达到160℃, 2种煤样固定床出口氧体积分数分别为7.71%和6.41%。对于HM煤样, 随着温度逐渐升高至100℃, 煤样中氧吸附量逐渐增大, 但此时载气中氧体积分数对煤样中氧含量变化影响较小。与原煤相比, 脱灰煤样以及干燥温度较高的煤样比表面积较大, 由于HM煤样比表面积大于LW煤样, 吸附氧的活性位大于LW煤样, 进而导致HM煤样在固定床出口处氧体积分数小于LW煤样。此外, 当载气流量降低时, 煤样中氧吸附量较大。HM和HM-D脱灰煤样在载气流量为40mL/min时活化能最小, 此时自燃倾向性最大; 当载气流量为80mL/min时, LW和LW-D脱灰煤样活化能最小, 且LW-D煤样活化能大于LW煤样。

关键词: 烟煤; 氧吸附量; 煤自燃; 矿物质脱除; 活化能

中图分类号: TQ530 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2016)08-0193-06

Study on oxygen adsorption and kinetic of weakly reductive bituminous coal

Lyu Junxin¹, Zhao Hongyu¹, Liang Xinxing^{1,2}, Li Yuhuan³, Song Qiang¹, Wang Xinwen¹, Shu Xinqian¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Xinjiang Beida Jade Bird Hami Coal Chemistry Co., Ltd., Hami 839000, China;

3. College of Energy and Power Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010000, China)

Abstract: In order to understand the rule of low temperature oxidation of weakly reductive coals in the natural environment and prevent the coal spontaneous combustion in deep mine on high temperature, oxygen adsorption experiment with different carrier gas velocity and the kinetic parameters were analyzed and calculated based on Hami and Lingwu weakly reductive bituminous coals (Hami and Lingwu bituminous coal were denoted as HM and LW respectively) were carried out with a fixed bed reactor. The results show that compared with the volume fraction of oxygen in the carrier gas is 25% when the volume fraction of oxygen is 15%, the oxygen consumption of LW and HM coal sample are obviously larger. When the temperature reaches 160℃, the volume fraction of outlet oxygen in fixed bed is 7.71% and 6.41% respectively. For HM coal sample, as the temperature increased to 100℃, the adsorption content of oxygen in coal sample also gradually increase, but at the moment, the oxygen content in the carrier gas has little influence on the content of oxygen in coal sample. Compared with raw coal, demineralized coal samples and higher drying temperature of coal sample have larger specific surface area, and the specific surface area of HM coal sample is greater than the LW coal sample, and the activity of oxygen adsorption is greater than the LW coal sample, which leading to the volume fraction of oxygen in the outlet of fixed bed of HM coal sample is smaller than LW coal sample. In addition, when the carrier gas flow rate is decreased, the amount of oxygen adsorption in coal sample is larger. When the carrier

收稿日期: 2016-04-03; 责任编辑: 代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.est.2016.08.033

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51074170); 新疆维吾尔自治区科技攻关计划资助项目(201532108); 国土资源部煤炭资源勘查与综合
利用重点实验室开放研究课题资助项目(KF2015-3)

作者简介: 吕俊鑫(1990—), 男, 河北唐山人, 硕士研究生。Tel: 010-62331853, E-mail: lvjunxin1990@163.com

引用格式: 吕俊鑫, 赵洪宇, 梁新星, 等. 弱还原性烟煤氧吸附及其动力学研究[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(8): 193-198.

Lyu Junxin, Zhao Hongyu, Liang Xinxing, et al. Study on oxygen adsorption and kinetic of weakly reductive bituminous coal [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(8): 193-198.

gas flow rate is 40 mL/min, the activation energy of HM and demineralized HM-D coal sample is minimum, and the spontaneous combustion tendency is maximum at this time. When the carrier gas flow rate is 80 mL/min, the activation energy of LW and LW-D coal sample is minimum, and the activation energy of demineralized LW-D is greater than the LW.

Key words: bituminous coal; oxygen adsorption capacity; coal spontaneous combustion; demineralization; activation energy

0 引言

煤的低温氧化可导致煤的自燃,从而引发一系列的生态环境问题。煤的低温氧化是煤自燃过程的必经步骤,其氧化过程对研究煤自燃的反应机理有重要影响。因此,掌握煤的低温氧化特性对于抑制煤炭自燃、保护煤炭资源具有重要意义。研究发现,空气中的氧首先以物理吸附的形式附着在煤粒表面,当煤粒表面的氧气附着到一定程度后,煤中的活性基团以化学吸附的形式与煤粒表面的氧分子发生反应,氧化放热并生成不稳定中间体。随着氧化放热反应的持续进行,不稳定中间体发生分解,主要产物为 CO_2 、 H_2O ,并有 C_xH_y 、 SO_x 、 NO_x 等产生^[1-2]。李增华等^[3]基于吸氧量的煤低温氧化动力学参数测定,研究发现供气氧体积分数为 10%,煤样粒径为 0.125~0.25 mm 是最佳试验条件。仲晓星等^[4]通过对煤在自燃倾向性条件下的氧化动力学研究发现,煤自燃呈现缓慢氧化和快速氧化的分段特性,且在不同阶段的氧化特性存在差异,仅从煤自燃过程的一个局部阶段出发来研究煤自燃倾向性是不全面的,单个参数无法反映出煤自燃全过程的整体特征。刘剑等^[5-6]、陈文胜等^[7]发现煤的氧化热解过程符合一级化学反应动力学机制,据此求出活化能,利用活化能指标划分煤的自燃倾向性。活化能是煤低温

氧化过程中的重要动力学参数,活化能决定了氧化反应的速度。任如意等^[8]、侯世占等^[9]研究发现活化能就是煤的氧化反应能够进行所需的最低能量,活化能越大,表明煤的氧化反应所需能量越高,煤就越不易自燃;相反,活化能越小,表明煤的氧化反应所需的能量越低,煤就更容易自燃。通过上述分析可知,目前对于煤的低温氧化及其动力学计算已有很多研究,但对于何种煤样容易在低温时发生氧化反应并没有一个明显的界定。笔者在前人研究工作基础上,采用新疆哈密和宁夏灵武的弱还原性烟煤,在不同温度下研究了原煤和脱灰煤的氧吸附规律以及动力学参数变化情况,以期对表征煤自燃的反应机理提供理论指导。

1 试验材料与方法

1.1 试验样品

试验所用哈密煤样(HM)和灵武煤样(LW)分别取自新疆哈密和宁夏灵武地区,将煤样粉碎到 1 cm 以下,然后研磨筛分,取粒径小于 120 μm 的筛下物,在 110 °C 干燥箱中干燥 12 h,使煤样干燥基水分小于 0.50%,将干燥煤样装入密封袋中,以备使用。采用文献[10]中的试验方法对 2 种原煤煤样进行酸洗脱灰处理,所得试验煤样分别记为 HM-D 和 LW-D。煤样的工业分析和元素分析测定结果见表 1。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

煤样	工业分析/%					元素分析/%				
	M_{ar}	M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	FC_{daf}	$w(\text{C})_{\text{daf}}$	$w(\text{H})_{\text{daf}}$	$w(\text{N})_{\text{daf}}$	$w(\text{S})_{\text{t,daf}}$	$w(\text{O})_{\text{daf}}$
HM	16.23	9.74	5.58	39.43	60.57	79.26	5.83	1.19	0.41	13.31
HM-D	0.76	0.39	0.33	41.98	58.02	80.42	5.99	1.17	0.32	12.10
LW	14.21	6.49	6.38	33.91	66.09	74.28	5.48	1.12	0.39	18.73
LW-D	0.69	0.45	0.45	36.59	63.41	76.38	5.87	1.09	0.31	16.35

1.2 氧吸附量试验装置

采用管式固定床测定氧的吸附量(图 1),常压下通入 N_2 和 O_2 混合气,载气流量为 20、40、60、80 mL/min,其中 N_2 体积分数为 85% 和 75% 时, O_2 体积分数分别为 15% 和 25%,煤样添加量为 100 g/次,

并以 5 °C/min 升温速率进行加热,达到终温 160 °C 后保持 5 min。试验过程中,气相产物进入冷却装置,使产物得以冷却。40 °C 开始收集气体,每隔 20 °C 换一次气袋,并采用 GC-4000A 型气相色谱仪进行气样分析,利用体积分数进行氧吸附量评价。

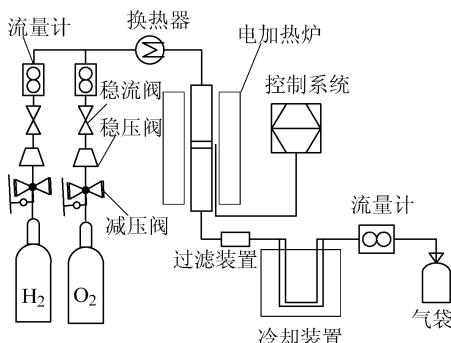


图 1 固定床吸氧量测定装置

Fig. 1 Test device of fixed bed oxygen adsorption capacity

1.3 比表面积分析

试验采用 JW-BK122W 型静态氮吸附仪对脱灰煤样的比表面积进行测定。氮吸附仪工作原理为温度 77 K 条件下,以氮气作为吸附气体,当氮分子与煤粒表面接触时,由于煤粒表面存在表面自由能,使其被吸附。试验过程中极限真空度设定为 4×10^{-3} Pa, 工作环境为 25~30 ℃, 采用 BET 理论公式计算试验样品的比表面积。

2 结果与讨论

2.1 吸附温度对吸附柱出口氧体积分数的影响

载气流量为 30 mL/min 时吸附温度对吸附柱出口氧体积分数的影响如图 2 所示。由图 2a 可知, 当载气中氧体积分数为 15% 时, 在 40~160 ℃ 的升温过程中,LW 和 HM 煤样耗氧量明显; 当温度大于

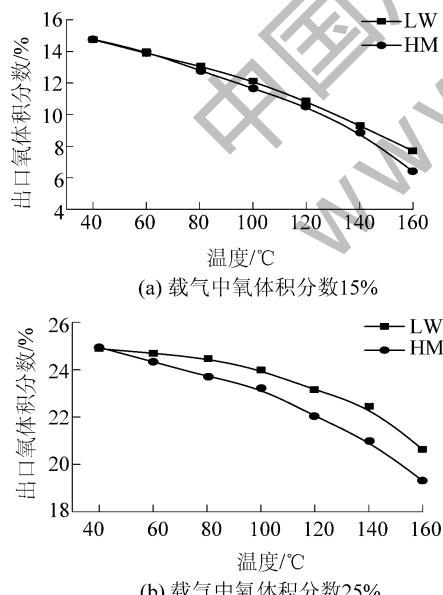


图 2 吸附温度对吸附柱出口氧体积分数的影响

Fig. 2 Effect of adsorption temperature on the volume fraction of oxygen in the outlet of the adsorption column

120 ℃ 时, 氧消耗量迅速增大, 当温度达到 160 ℃, LW 和 HM 煤样出口氧体积分数分别为 7.71% 和 6.41%。这是由于煤自然是一个复杂的动态非线性反应过程, 呈现缓慢氧化和快速氧化的分段特性, 且煤在不同阶段的氧化特性存在差异^[4]。此外, HM 煤样对氧吸附能力大于 LW 煤样。由图 2b 可知, 随着温度升高, 煤样的氧吸附量逐渐增大, HM 煤样对氧吸附能力大于 LW 煤样, 但载气中氧体积分数为 25% 时, 煤样对氧吸附量小于氧体积分数为 15% 时, 这与前人研究结果一致^[3]。因此, 以下均在氧体积分数为 15% 时进行吸附量试验。

载气中氧体积分数对煤样中氧含量变化的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 对于 HM 煤样, 在 100 ℃ 之前, 随着温度逐渐升高, 煤样中氧含量逐渐增大, 但此时载气中氧体积分数对煤样中氧含量变化影响较小; 随着温度的升高, 载气中氧体积分数过高, 导致煤样对氧吸附量减小, LW 煤样与 HM 煤样有类似的变化趋势, 这可能是由于在温度逐渐升高的过程中, 在煤样表面发生物理吸附和化学吸附 2 种反应, 生成氧-煤复杂体和一些中间产物受热分解形成的气相产物^[11], 载气中氧气含量过高抑制了氧化产物的析出, 阻碍了活性位对载气中氧的吸附^[12], 这与图 2 所得结果相一致。

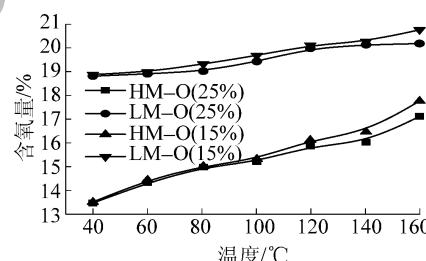


图 3 载气中氧体积分数对煤样中氧含量变化的影响

Fig. 3 Influence of oxygen content in the carrier gas on the oxygen content of coal sample

2.2 不同载气流量下出口氧体积分数变化规律

不同载气流量时出口氧体积分数随温度变化关系如图 4 所示。由图 4a 可知, 随着温度升高, HM 煤样中氧吸附量逐渐增大, 固定床出口氧体积分数降低。对比图 4a 和图 4b 可以发现, LW 煤样中氧吸附量变化规律与 HM 相似, 但 HM 煤样氧吸附量大于 LW 煤样。

2 种原煤和相应脱灰煤在不同干燥温度下比表面积变化规律如图 5 所示。由图 5 可知, 随着内在矿物质的脱除, 煤样比表面积增大, 这可能是由于嵌

布在煤中矿物质与酸反应后,原本被矿物质堵塞的孔道会被打通^[13-14],在煤结构中形成微小孔隙。随着温度逐渐升高,煤样比表面积逐渐增大,且HM煤样比表面积大于LW煤样。有研究表明,煤样吸附载气中的氧可分为物理吸附和化学吸附,HM煤样比表面积大于LW煤样,表明吸附氧的活性位大于LW煤样,进而导致HM煤样载气在固定床出口处氧体积分数小于LW煤样^[15-16]。此外,煤作为吸附剂,在一定温度下单位质量的吸附容量一定,当载气流量较小时,对于单位质量吸附剂与所承担分离的原料气量越小,进而导致其吸附柱出口处氧体积分数降低。

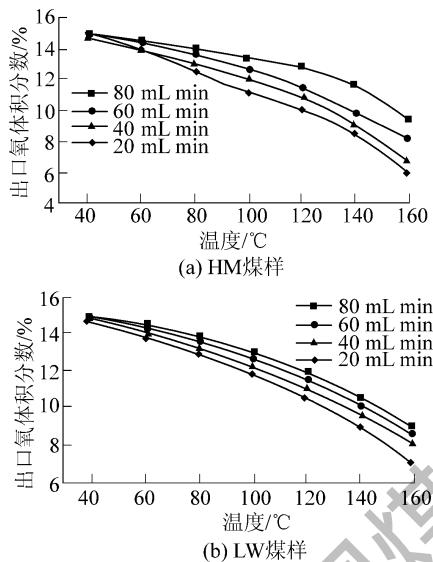


图4 不同载气流量时出口氧气体积分数随温度变化关系

Fig. 4 The relationship between temperature and the volume fraction of oxygen in the outlet under different carrier gas flow

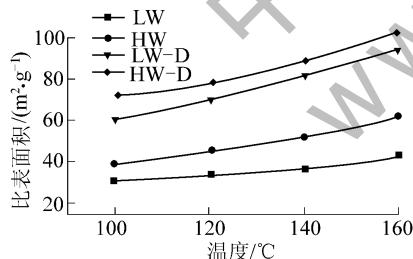


图5 原煤和相应脱灰煤在不同干燥温度下比表面积变化规律

Fig. 5 The changing regularity of the surface area of the raw coal and demineralized coal under different drying temperature

2.3 脱除矿物质对氧吸附量的影响

不同载气流量时脱灰煤出口氧气体积分数随温度变化关系如图6所示。有研究表明^[17],煤的氧化是气-固之间的反应,主要存在以下反应步骤:氧扩散到煤颗粒表面;扩散的氧到达煤颗粒参加

反应的区域;在反应活性位发生反应;氧化产物转移到煤颗粒表面;氧化产物通过气流离开煤颗粒表面。由图6可知,随着煤中内在矿物质脱除,导致脱灰煤样对载气中氧吸附量有所增大,但变化趋势与原煤相同,这可能是由于煤在低温氧化过程中,煤结构发生改变对于活性氧化复合物的形成及其分解具有重要影响,且对氧化初期的煤中脂肪和芳香结构中的含氧官能团发生氧化反应也具有促进作用^[18]。

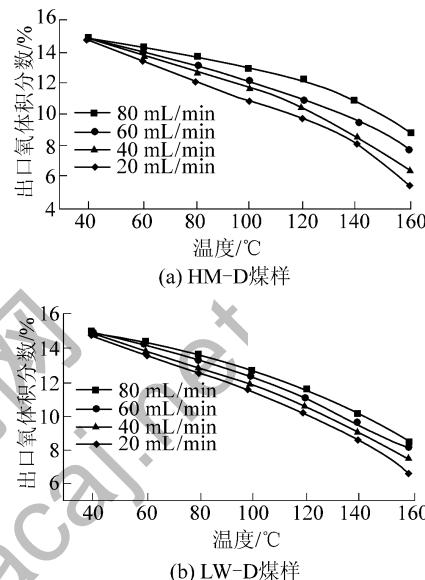


图6 不同载气流量时脱灰煤出口氧气体积分数随温度变化关系

Fig. 6 The relationship between the temperature and the volume fraction of oxygen of demineralized coal in the outlet under different carrier gas flow

2.4 煤氧化动力学分析

有研究表明,煤氧化过程中对氧的吸附是一级反应($n=1$)^[19],因此采用文献[3]中的方法计算煤样不同载气流量下的氧化动力学参数。根据煤的氧化反应方程式,煤的氧气消耗速率方程为

$$\ln \left[-\ln \left(\frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^i} \right) \right] = \ln \left(\frac{Ak_0 h}{V_f} \right) - \frac{E_a}{RT}$$

式中: $C_{O_2}^0$ 为入口处载气中氧气体积分数,%; $C_{O_2}^i$ 为煤样厚度为*i*处载气中氧气体积分数,%; A 为固定床反应器的截面积, m^2 ; k_0 为指前因子, s^{-1} ; h 为固定床反应器高度, m ; V_f 为气流速率, m^3/s ; E_a 为低温氧化反应活化能,J/mol; R 为气体常数,取8.314 J/(K·mol); T 为煤层温度,K。

通过 $\ln \left[-\ln \left(\frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^i} \right) \right] \sim \frac{1}{T}$ 作线性关系图,由直

线斜率即可求得试验煤样低温氧化时的活化能 E_a , 由截距即可求得相应的指前因子 k_0 。

根据上述试验条件,选择载气中氧体积分数为

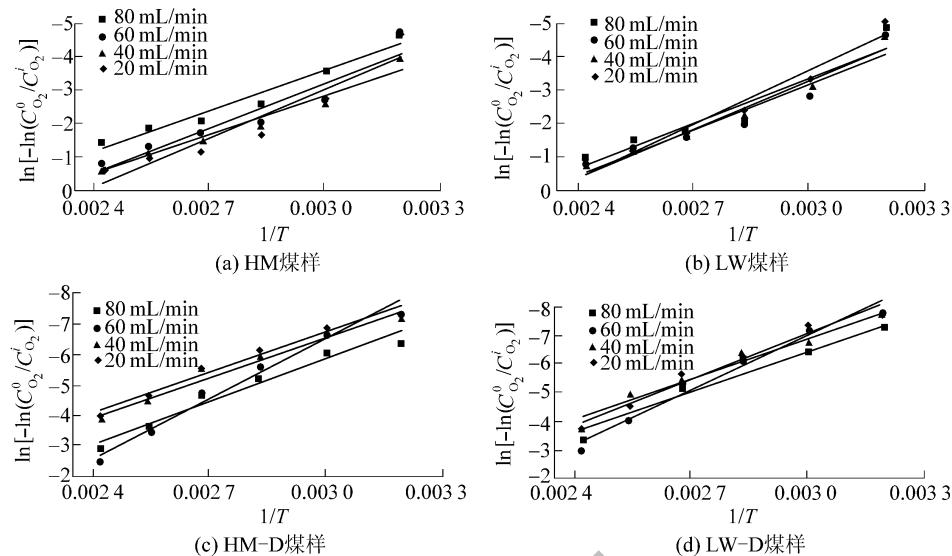


图 7 不同载气流量下原煤和脱灰煤样氧化动力学拟合曲线

Fig. 7 Fitted curves of oxidation kinetics of the raw coal and demineralized coal under different carrier gas flow

由图 7 拟合得到的原煤和脱灰煤样不同载气流量力学参数见表 2。

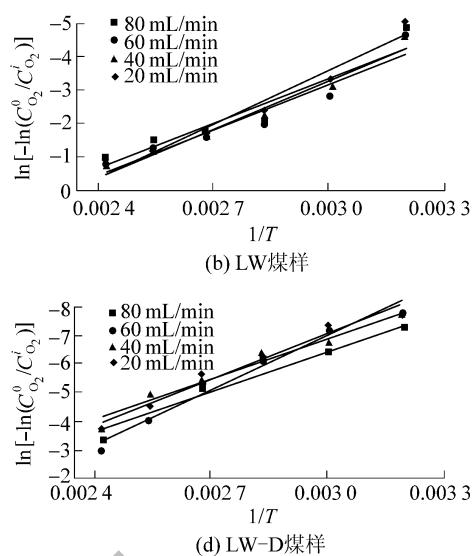
表 2 煤样不同载气流量力学参数

Table 2 Kinetic parameters of coal sample with different carrier gas flow

煤样	载气流量/ (mL·min ⁻¹)	活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	指前因子/ min ⁻¹	相关系数 R^2
HM	20	41.48	2.21×10^{11}	0.885 4
	40	32.97	1.03×10^{10}	0.947 2
	60	37.83	4.58×10^{10}	0.874 2
	80	34.03	7.28×10^9	0.957 4
LW	20	45.28	5.48×10^{11}	0.938 8
	40	40.98	1.38×10^{11}	0.964 5
	60	38.42	5.86×10^{10}	0.907 9
	80	37.61	3.66×10^{10}	0.861 3
HM-D	20	36.47	8.20×10^8	0.971 1
	40	36.36	9.67×10^8	0.953 2
	60	53.17	6.58×10^{11}	0.969 4
	80	38.09	3.96×10^9	0.946 8
LW-D	20	43.94	1.08×10^{10}	0.957 8
	40	39.79	2.57×10^9	0.957 8
	60	52.32	2.88×10^{11}	0.964 3
	80	39.09	2.94×10^9	0.950 6

由表 2 可知, HM 和 HM-D 煤样在载气流量为 40 mL/min 时活化能最小, 此时自燃倾向性最大。同时对比 HM 和 HM-D 煤样活化能可知, 矿物质的去除, 促使煤样自燃倾向性降低。有研究表明部分煤中内在矿物质可促进煤加速发生氧化反应^[20],

15% 温度为 40~160 °C, $\ln[-\ln(C_{O2}^0/C_{O2}^i)]$ 与 $1/T$ 的关系如图 7 所示。



进而导致煤样活化能较低。对比 LW 和 LW-D 煤样活化能发现, 当载气流量为 80 mL/min 时活化能最小, 且 LW-D 煤样活化能大于 LW, 这说明 LW 煤样中矿物质对煤样低温氧化起到作用与否与载气流量有关。出现以上现象, 可能是 LW 和 HM 煤样组成结构不同, 进而导致煤样低温氧化活化能出现不同的变化规律。

3 结 论

1) 随着温度升高, 煤样氧吸附量逐渐增大, HM 煤样对于氧吸附能力大于 LW 煤样, 但载气中氧体积分数为 25% 时煤样对氧吸附量小于氧体积分数为 15%。

2) 随着内在矿物质的去除, 煤样比表面积增大, 载气在煤样中停留时间延长, 氧气与煤表面吸附活性位接触更加完全, 进而导致脱灰煤样对氧的吸附量增大。

3) HM 和 HM-D 煤样在载气流量为 40 mL/min 时活化能最小, 此时自燃倾向性最大; 矿物质的去除, 促使煤样自燃倾向性降低; LW 煤样中矿物质对煤样低温氧化起作用与否与载气流量有关。

参考文献(References):

- [1] Zhang Yulong, Wu Jianming, Chang Liping et al. Kinetic and thermodynamic studies on the mechanism of low-temperature oxidation

- of coal: a case study of Shendong coal [J]. International Journal of Coal Geology 2013 ,120: 41–49.
- [2] Zhang Yulong ,Wu Jianming ,Chang Liping ,et al. Changes in the reaction regime during low-temperature oxidation of coal in confined spaces [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 2013 ,26(6) : 1221–1229.
- [3] 李增华,齐峰,杜长胜等.基于吸氧量的煤低温氧化动力学参数测定[J].采矿与安全工程学报 2007 ,24(2) : 137–140.
Li Zenghua ,Qi Feng ,Du Changsheng ,et al. Measurement of dynamic parameters of coal oxidation at low temperature based on oxygen consumption [J]. Journal of Mining & Safety Engineering ,2007 ,24(2) : 137–140.
- [4] 仲晓星,王德明,戚绪尧等.煤自燃倾向性的氧化动力学测定方法研究[J].中国矿业大学学报 2009 ,38(6) : 789–793.
Zhong Xiaoxing ,Wang Deming ,Qi Xuyao ,et al. Research on oxidation kinetics test methods concerning the spontaneous combustion of coal [J]. Journal of China University of Mining & Technology ,2009 ,38(6) : 789–793.
- [5] 刘剑,陈文胜,齐庆杰.基于活化能指标煤的自燃倾向性研究[J].煤炭学报 2005 ,30(1) : 67–70.
Liu Jian ,Chen Wensheng ,Qi Qingjie ,et al. Study on the spontaneous combustion tendency of coal based on activation energy index [J]. Journal of China Coal Society 2005 ,30(1) : 67–70.
- [6] 刘剑,王继仁,孙宝铮.煤的活化能理论研究[J].煤炭学报,1999 ,24(3) : 316–320.
Liu Jian ,Wang Jiren ,Sun Baozheng. A study on the theory of activation energy of coal [J]. Journal of China Coal Society ,1999 ,24 (3) : 316–320.
- [7] 陈文胜,刘剑,吴强.基于活化能指标的煤自燃倾向性及发火期研究[J].中国安全科学学报 2005 ,15(11) : 19–22.
Chen Wensheng ,Liu Jian ,Wu Qiang. Elementary study on tendency and ignition point of coal spontaneous combustion based on activated energy index [J]. China Safety Science Journal 2005 ,15(11) : 19–22.
- [8] 任如意,王大尉.利用活化能研究煤的自燃倾向性[J].煤矿开采 2006 ,11(6) : 20–22.
Ren Ruyi ,Wang Dawei. Using activation energy to research the self-ignition orientation of coal [J]. Coal Mining Technology 2006 ,11 (6) : 20–22.
- [9] 侯世占,王宇.补连塔煤矿基于活化能指标的阻化剂选择[J].煤炭技术 2008 ,27(10) : 142–143.
Hou Shizhan ,Wang Yu. Choice inhibitor based on activation energy index in Bulianta Coal Mine [J]. Coal Technology 2008 ,27(10) : 142–143.
- [10] 赵洪宇,任善普,贾晋炜,等.钙、镍离子3种不同负载方式对褐煤热解-气化特性影响[J].煤炭学报,2015 ,40(7) : 1660–1669.
Zhao Hongyu ,Ren Shanpu ,Jia Jinwei ,et al. Effects of calcium and nickel ions by three different load methods on pyrolysis and gasification characteristics of lignite [J]. Journal of China Coal Society 2015 ,40(7) : 1660–1669.
- [11] Calemma V ,Rausa R ,Margarit R ,et al. Study of coal oxidation at low temperature [J]. Fuel ,1988 ,67: 764–769.
- [12] Yuan Liming ,Smith Alex C. Experimental study on CO and CO₂ emissions from spontaneous heating of coals at varying temperatures and O₂ concentrations [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 2013 ,26(6) : 1321–1327.
- [13] Yilgin Melek ,Pehlivan Dursun. Volatiles and char combustion rates of demineralised lignite and wood blends [J]. Applied Energy 2009 ,86(7/8) : 1179–1186.
- [14] Ahmad Tauqeer ,Awan Iftikhar A ,Nisar Jan ,et al. Influence of inherent minerals and pyrolysis temperature on the yield of pyrolysates of some Pakistani coals [J]. Energy Conversion and Management 2009 ,50: 1163–1171.
- [15] Qi Guansheng ,Wang Deming ,Zheng Keming ,et al. Kinetics characteristics of coal low-temperature oxidation in oxygen-depleted air [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries ,2015 ,35: 224–231.
- [16] Wang Deming ,Xin Haihui ,Qi Xuyao ,et al. Reaction pathway of coal oxidation at low temperatures: a model of cyclic chain reactions and kinetic characteristics [J]. Combustion and Flame ,2016 ,163: 447–460.
- [17] Zhou Zijian ,Liu Xiaowei ,Zhao Bo ,et al. Elemental mercury oxidation over manganese-based perovskite-type catalyst at low temperature [J]. Chemical Engineering Journal 2016 ,288: 701–710.
- [18] Cohen Haim ,Green Uri. Oxidative decomposition of formaldehyde catalyzed by a bituminous coal [J]. Energy Fuels 2009 ,23(6) : 3078–3082.
- [19] Chen Gang ,Ma Xiaoqian ,Lin Musong ,et al. Study on thermochemical kinetic characteristics and interaction during low temperature oxidation of blended coals [J]. Journal of the Energy Institute 2015 ,88(3) : 221–228.
- [20] Sujanti Wiwik ,Zhang Dongke. A laboratory study on spontaneous combustion of coal: the influence of inorganic matter and reactor size [J]. Fuel ,1999 ,78(5) : 549–556.