张志远,陈鸿伟,于海龙,等.冠醚对准东煤水洗液中碱/碱土金属离子萃取动力学[J].煤炭学报,2017,42(3):768-774.doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.0940

Zhang Zhiyuan,Chen Hongwei,Yu Hailong,et al.Extraction kinetics of the alkali/alkaline earth metal in Zhundong coal with crown ether[J].Journal of China Coal Society,2017,42(3):768-774.doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.0940

冠醚对准东煤水洗液中碱/碱土金属离子萃取动力学

张志远[1],陈鸿伟[1],于海龙[2],杨　新[1],梁占伟[1]

(1. 华北电力大学 电站设备状态监测与控制教育部重点实验室,河北 保定　071003;2. 中原工学院 能源与环境学院,河南 郑州　450007)

摘　要: 超分子化合物冠醚对碱金属/碱土金属具有特殊的选择性配合能力,将其应用于煤化工领域中,为研究煤中自带单一碱/碱土金属元素对煤燃烧、热解、气化的影响提供新方法。研究了稀释剂种类、冠醚种类、萃取时间、冠醚浓度、萃取温度对准东煤水洗液中碱/碱土金属的萃取影响。结果表明,稀释剂极性越大,冠醚萃取效果越好。相同孔径的不同种类冠醚对相同离子的配位能力有差异,这是由于冠醚环上的取代基不同造成的。氯仿作为稀释剂,二环己基 18-冠醚-6 作为萃取剂,对准东煤水洗液中非 Na 碱/碱土金属离子具有较高的选择能力和萃取能力。提高有机相萃取剂浓度可有效提升萃取率,但分离系数并不随萃取剂浓度的增大而增大。萃取反应为放热反应,升高温度不利于萃取反应进行。

关键词: 冠醚; 准东煤; 碱金属; 碱土金属; 萃取

中图分类号: TD923.1　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 0253-9993(2017)03-0768-07

Extraction kinetics of the alkali/alkaline earth metal in Zhundong coal with crown ether

ZHANG Zhi-yuan[1],CHEN Hong-wei[1],YU Hai-long[2],YANG Xin[1],LIANG Zhan-wei[1]

(1.*Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment*,*Ministry of Education*,*North China Electric Power University*,*Baoding* 071003,*China*;2.*Department of Energy and Environment*,*Zhongyuan University*,*Zhengzhou*　450007,*China*)

Abstract: Crown ether,as supramolecular compound,has highly selective complexation with alkali metal/alkaline earth metal ions.The crown ether is used in the field of coal chemical industry,to provide a new method for the study of the influence of single alkali/alkaline earth metal elements in coal on combustion,pyrolysis and gasification.The influence of different diluents,different crown ethers,extraction time,the concentration of crown ether,and extraction temperature are examined.The results show that the diluent polarity is bigger,the extraction effect of crown ether is better.Different kinds of crown ethers but with same aperture,have different complexation ability to the same alkali/alkaline earth metal ions due to different substituents in crown ether ring.Using chloroform as the diluent and dicyclohexyl 18-crown-6 as the extraction agent benefits the selection and extraction of non Na ions in the washing solution of Zhundong coal.Improving the concentration of crown ether in organic phase can effectively enhance the extraction rate,but the separation coefficient does not increase with the concentration.Increasing the temperature is not conducive to the extraction reaction as it is an exothermic reaction.

Key words: crown ether;Zhundong coal;alkali metal;alkaline earth metal;extraction

收稿日期: 2016-07-11　　**修回日期:** 2016-11-09　　**责任编辑:** 许书阁

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50876030);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2015XS116)

作者简介: 张志远(1989—),男,河南漯河人,博士研究生。E-mail:zzy630zzy689@163.com。**通讯作者:** 陈鸿伟(1965—),男,重庆人,教授,博士生导师。E-mail:hdchw66@126.com

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

准东煤是在新疆地区独特的自然地理条件形成的,作为我国特有煤种虽然具有存储量大、开采成本低、煤价低廉、易于着火燃尽、燃烧稳定性好等优点,但其成分中碱金属及碱土金属含量较高,尤其是钠元素以 Na_2O 计的含量(以灰分计,下同)基本都在 5% 以上,个别矿区甚至高达 10%,而我国其他动力煤中钠元素含量一般在 1%以下[1-2]。准东煤中自带的钠元素主要以水溶态为主[2-4],受热易挥发进入气相,对煤直接燃烧和煤化工利用均产生不利影响[5-6]。而在煤催化气化工艺中,钠基碱金属催化剂可以降低煤热解和气化过程的反应温度和反应所需活化能,提高反应速率和目的产物收率等,催化性较强,被广泛应用[7-9]。因此,有必要深入研究准东煤中自带钠元素对煤热解及气化的影响,探索如何控制准东煤中自带钠元素带来的危害,并利用其在煤热解和气化过程中的催化特性,这对准东煤大规模洁净高效利用具有重要意义。

目前研究煤中固有矿物质元素对热解和气化的影响,采用的方法为溶剂洗煤法[10-12],其原理是利用浓度差将煤中可溶于洗涤液的矿物质元素脱除,上海机易公司开发的新疆准东高钠煤脱钠提质技术也是基于此原理[13-14]。

然而该方法并不能实现保留煤中特定的单一元素,而对其他碱/碱土金属元素进行脱除。因为碱/碱土金属离子具有相似的物理化学性质,采用普通的方法很难将其萃取分离。特别是碱金属离子,属于稳定的惰性结构价,电子构型为 ns^1,电荷密度较小,离子半径大,水合自由能高,很难与常用的螯合剂 DTPA,EDTA 等形成配合物[15-16]。

冠醚是一类中性有机超分子化合物,分子中具有$(CH_2CH_2O)_n$重复结构单元,可以对碱金属及碱土金属离子进行选择性配位,形成稳定的配合物[17-18]。这是由于冠醚大环结构中央有空穴,其大小随$(CH_2CH_2O)_n$单元的多少而变化,环内氧原子通常处于同一平面,构成高电子云密度和未公用的电子对,使金属阳离子与环中带弧对电子的负电性键合原子之间借助离子-偶极相互静电作用发生配位反应,生成稳定的配合物[19-21],而且冠醚在水相溶解度极低,不会对水相溶液产生多余的污染。

凭借对碱金属和碱土金属离子特殊的选择性配位能力,冠醚在金属离子萃取、相转移催化、离子载体化学等多个领域被广泛应用[22],但少有学者将其应用在煤炭研究领域,因此相关研究成果并不多[23],鲜有冠醚应用于煤中碱金属和碱土金属脱除的报道。

笔者将冠醚化合物应用于煤化工领域进行研究,旨在探索一种新的准东煤提质技术,保留煤中特定的单一碱/碱土金属,而对其他碱/碱土金属元素进行脱除,为研究煤中自带单一碱/碱土金属元素对煤燃烧、热解、气化的影响提供新方法。

为避免冠醚直接萃取煤中碱/碱土金属过程中与煤基质产生交互作用或反应,且准东煤中钠存在形式主要以水溶态为主[3-4],因此采用间接萃取的思路。首先采用分级洗煤法将准东煤进行水洗,使准东煤中水溶钠被水萃取,并将水洗后的煤进行脱矿处理。水洗液中除钠元素外,必然存在有其他可溶于水的碱金属和碱土金属元素,采用冠醚萃取法脱除水洗液中非 Na 碱/碱土金属元素。最后将脱除了非 Na 碱/碱土金属元素的水洗液回添到脱矿后的准东煤中,制得只含有自带水溶钠的准东煤。

基于此,本文研究了有机相稀释剂、冠醚种类、萃取时间、冠醚浓度、萃取温度对准东煤水洗液这种多元混合离子体系中碱/碱土金属的萃取影响,为实现脱除准东煤中自带的非 Na 水溶性碱/碱土金属,制备只含有自带水溶钠的准东煤奠定基础。

1　实验部分

1.1　煤样选取

文献[14,24]认为原煤粒径越小,水溶钠质量浓度越高。基于此,实验选用新疆准东大井矿区天池能源矿点的高钠煤,筛选 $r<1$ mm 的原煤,研磨制成 $R_{90}=(20\pm5)\%$ 的煤粉作为实验原料,煤的工业分析和元素分析见表 1。

表 1　煤工业分析和元素分析

Table 1　Industrial analysis and elemental analysis of Zhundong coal

工业分析/%				$Q_{ar,net}$/	元素分析/%				
M_{ar}	A_{ar}	V_{ar}	FC_{ar}	(MJ·kg^{-1})	C_{ar}	H_{ar}	O_{ar}	N_{ar}	$S_{t,ar}$
30.80	3.28	20.38	45.54	18.73	52.23	2.54	10.49	0.34	0.32

1.2　分级洗煤

分级洗煤方法参照文献[24],称取天池能源煤 20 g,加入去离子水 500 mL,利用 HH-4 数显恒温磁力搅拌水浴锅在 60 ℃水浴环境下持续搅拌 2 h,将混

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

合液放入抽滤瓶中进行过滤,过滤膜选用孔径为 2 μm 的 PTFE 型过滤膜,以保证过滤的准确性,收集滤液。重复上述过程 1 次,以获取残留于煤样表面的水溶性碱/碱土金属,将水洗后得到的滤液混合均匀,定容至 1 000 mL,即为准东煤水洗液。以相同的方法将水洗后的煤样用 1 mol/L 的盐酸洗 2 次,再用去离子水洗至中性得到脱矿后的准东煤。

准东煤水洗液中碱/碱土金属质量浓度测定采用美国安捷伦公司 Agilent 7500ce 型电感耦合等离子体质谱仪,结果见表 2。

表 2 准东煤水洗液中碱/碱土金属质量浓度

Table 2 Alkali/alkaline earth metal content in the washing solution of Zhundong coal

碱金属	质量浓度/(mg·L^{-1})	碱土金属	质量浓度/(mg·L^{-1})
Li^+	0.52	Mg^{2+}	2.26
Na^+	54.92	Ca^{2+}	3.15
K^+	21.80	Sr^{2+}	1.34
Rb^+	0.04	Ba^{2+}	0.06

结果显示,准东煤水洗液中 Na 和 K 离子质量浓度最高,此外还有少量 Mg,Ca,Sr 离子和微量 Li,Rb,Ba 离子,而 Cs,Fr,Be,Ra 离子并未检测出。

1.3 冠醚萃取实验

文献[25-26]表明,18-冠醚-6 与 K 离子具有较好的配位性,能够生成稳定的配合物,其他冠-6 类型结构的冠醚如二苯并-18-冠-6(DB18C6)、二环己基-18-冠-6(DCH18C6)也与 18C6 具有类似的萃取选择性。因此,实验选取 18C6,DB18C6,DCH18C6 作萃取剂,加入稀释剂配成一定浓度的有机相,分别量取 10 mL 水洗液与 10 mL 有机相置于萃取管中,在(25±1)℃的恒温干燥箱中震荡,然后在 6 000 r/min 的离心分离器中离心 5 min 进行分层,用美国安捷伦公司 Agilent 7500ce 型电感耦合等离子体质谱仪测定水相中碱/碱土金属离子浓度,用差减法求得有机相碱/碱土金属离子浓度。

1.4 相关参数计算

萃取率为

$$E = \frac{c_o^t}{c_a^0} \times 100\% \tag{1}$$

式中,c_o^t 为萃取时间 t 时有机相中离子的浓度;c_a^0 为初始水相中离子的浓度。

分配比为

$$D = \frac{c_o}{c_a} \tag{2}$$

式中,c_o 为体系平衡时离子在有机相的浓度;c_a 为体系平衡时离子在水相的浓度。

分离系数为

$$A = \frac{D_M}{D_{Na}} \tag{3}$$

式中,D_M 为体系平衡时 M 离子的分配比;D_{Na} 为体系平衡时 Na 离子的分配比。

2 实验结果及分析

2.1 稀释剂对萃取的影响

影响萃取的因素有多种,稀释剂的种类是重要的影响因素之一,选择合适的稀释剂可以有效的增强冠醚对金属离子的萃取效果,常用碳氢化合物或氯代烷作为冠醚的稀释剂。图 1 为 DCH18C6 做萃取剂,分别用甲苯、苯、二氯甲烷、氯仿作为稀释剂配成 10 mmol/L 的有机相,萃取时间为 120 min 的条件下,对各碱/碱土金属离子的萃取率。

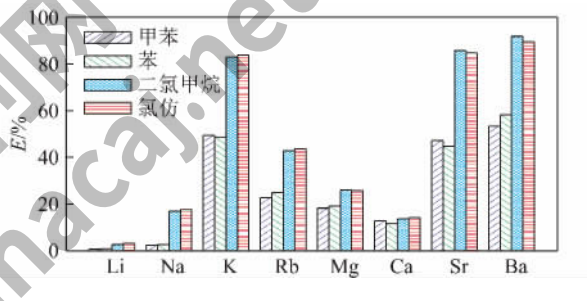


图 1 不同稀释剂对萃取效果的影响

Fig. 1 Influence of different diluents on extraction rate

由图 1 可知,不同的稀释剂对 DCH18C6 萃取煤中碱/碱土金属的效果具有不同的影响。二氯甲烷和氯仿作为稀释剂时,均对 DCH18C6 萃取具有较大的促进作用。文献[25]认为冠醚与碱/碱土金属形成的配合物属于离子缔合型配合物,具有一定的极性,易溶于极性溶剂,稀释剂极性越大,越有利于萃取。实验选用的 4 种稀释剂的极性大小顺序为:甲苯<苯<二氯甲烷<氯仿,因此选取氯仿作为稀释剂为宜。

2.2 冠醚种类对萃取的影响

以氯仿为稀释剂将 18C6,DB18C6,DCH18C6 分别配成浓度为 10 mmol/L 的有机相,萃取时间为 120 min 的条件下,各碱/碱土金属离子的萃取率、分配比、分离系数见表 3。

由表 3 可知,3 种冠醚对准东煤水洗液中含有的碱/碱土金属离子均具有萃取配位的能力,而对 K,Rb,Sr,Ba 四种碱/碱土金属离子萃取性更强。这是由于冠醚空穴的大小与金属阳离子的大小匹配很重要,是冠醚选择性配位某种金属阳离子的关键,当某种金属阳离子直径与冠醚空穴直径相当时,更易与冠醚发生配位反应。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

表 3　不同冠醚对水洗液中各离子的萃取性

Table 3　Extraction parameters of ions in the washing solution with different crown ether

离子	18C6			DB18C6			DCH18C6		
	E/%	*D*	*A*	*E*/%	*D*	*A*	*E*/%	*D*	*A*
Li	2. 67	0. 03	0. 21	2. 57	0. 03	0. 14	2. 52	0. 03	0. 18
Na	11. 62	0. 13	1. 00	15. 64	0. 19	1. 00	12. 69	0. 15	1. 00
K	81. 88	4. 52	34. 37	75. 66	3. 11	16. 77	85. 72	6. 00	41. 30
Rb	44. 14	0. 79	6. 01	44. 58	0. 80	4. 34	43. 71	0. 78	5. 34
Mg	26. 71	0. 36	2. 77	18. 76	0. 23	1. 25	28. 77	0. 40	2. 77
Ca	12. 67	0. 15	1. 10	13. 72	0. 16	0. 86	14. 21	0. 17	1. 14
Sr	84. 53	5. 46	41. 56	81. 88	4. 52	24. 37	84. 74	5. 55	38. 21
Ba	87. 77	7. 18	54. 58	85. 87	6. 08	32. 78	89. 47	8. 50	58. 46

实验所用的 3 种冠醚结构如图 2 所示,其空穴直径为 0. 26~0. 32 nm,K,Rb,Sr,Ba 四种碱/碱土金属离子的直径分别为: 0. 266, 0. 296, 0. 226, 0. 270 nm[27],接近冠醚的空穴直径。因此,以上 3 种冠醚对这 4 种碱/碱土金属离子具有较高的配位能力,萃取率较高。而 Li,Na,Mg,Ca 四种碱/碱土金属离子直径分别为:0. 120,0. 190,0. 130,0. 198 nm[27],与冠醚空穴直径相差较大,因此萃取率较低。并且对于直径相当的碱金属与碱土金属,3 种冠醚均表现出对碱土金属的萃取率更高,这是由于冠醚与二价离子形成的配合物稳定性要强于一价离子的稳定性[25]。

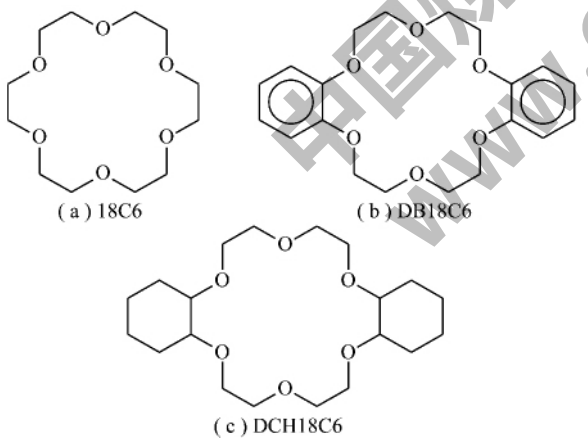


图 2　冠醚结构

Fig. 2　Structure of crown ether

此外,3 种冠醚对相同离子的配位能力存在差异,这是由于 3 种冠醚环上的取代基不同所造成的。18C6 与 DCH18C6 萃取效果比 DB18C6 效果好,并且 DCH18C6 对 K 离子萃取率和分配比较高,适合用于 Na 离子和 K 离子的分离,因此选用 DCH18C6 作为萃取剂萃取准东煤水洗液中非 Na 离子为宜。

2. 3　萃取平衡时间对萃取的影响

将非 Na 离子以 X 表示,可将准东煤水洗液多元混合体系看作 Na－X 二元混合体系。图 3 为以 DCH18C6 做萃取剂,以氯仿为稀释剂配成浓度为 10 mmol/L 的有机相,对 X 离子的萃取率与萃取时间之间的关系。

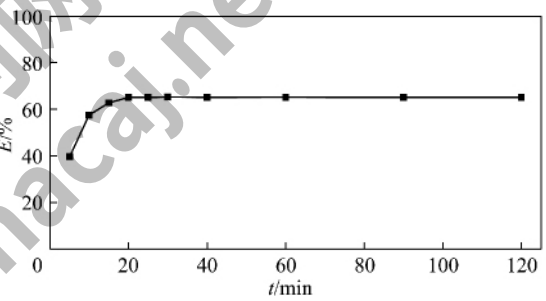


图 3　萃取率随萃取时间的变化

Fig. 3　Influence of extraction time on extraction rate

由图 3 结果可知,DCH18C6 对 X 离子具有较快的萃取速度,5 min 时萃取率可达 37. 69%,随萃取时间的加长,萃取率也不断增大,当 20 min 时萃取率达到 65. 13%。此时准东煤水洗液中各离子的质量浓度见表 4,此时准东煤水洗液中非 Na 离子质量浓度极低,远远小于准东煤水洗液中 Na 离子的质量浓度,可以达到制备只含有自带水溶钠的准东煤的要求。之后随时间的增长,萃取率基本保持不变。说明 DCH18C6 作为萃取剂对 X 离子的萃取在 20 min 时已达到平衡,萃取反应发生的速度较快。

表 4　萃取 20 min 后准东煤水洗液中离子质量浓度

Table 4　Ions content in the washing solution of Zhundong coal after extraction for 20 minutes

碱金属	质量浓度/(mg·L^{-1})	碱土金属	质量浓度/(mg·L^{-1})
Li^+	0. 50	Mg^{2+}	1. 64
Na^+	48. 54	Ca^{2+}	2. 75
K^+	3. 94	Sr^{2+}	0. 20
Rb^+	0. 02	Ba^{2+}	0. 01

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

2.4 萃取剂浓度对萃取的影响

为研究 DCH18C6 浓度变化对准东煤水洗液混合体系中碱/碱土金属离子萃取的影响，以氯仿为稀释剂，将 DCH18C6 配制成不同浓度，萃取时间为 30 min，进行了 DCH18C6 浓度变化对 Na 和 X 离子萃取性能的研究。表 5 为不同浓度的 DCH18C6 对 Na 和 X 离子的萃取率、分配比、分离系数。

表 5 不同浓度 DCH18C6 对非 Na 离子的萃取性

Table 5 Extraction parameters of non Na ions in the washing solution with different concentrations of DCH18C6

浓度/(mmol·L^{-1})	Na 离子		X 离子		
	E/%	D	E/%	D	A
1	1.49	0.02	19.60	0.24	12.00
5	9.98	0.11	45.26	0.83	7.55
10	12.69	0.15	65.13	1.87	12.47
20	21.16	0.27	79.58	3.90	14.44
30	29.52	0.42	81.42	4.38	10.43

由表 5 可知，随有机相 DCH18C6 浓度的增加，Na 和 X 离子萃取率和分配比均增大。而 X 离子的分离系数的规律较为特殊，遵循先减小后增大，然后再减小的趋势。准东煤水洗液中 Na 离子浓度为 2.39 mmol/L，非 Na 离子浓度为 0.82 mmol/L，当 DCH18C6 浓度为 20 mmol/L 时，X 离子的分离系数最大，说明在该浓度下，DCH18C6 对非 Na 离子的选择性萃取能力最强。

萃取反应[28]可以表示为

$$M^+ + N^- + mC \rightleftharpoons MC_mN \quad (4)$$

式中，M^+表示水相金属离子；N^-表示水相与金属离子对应的阴离子；C 表示有机相冠醚；MC_mN 表示与冠醚生成的在有机相的配合物。

达到平衡时其平衡常数为

$$K = \frac{c_o(MC_mN)}{c_a(M)c_a(N)c_o^m(C)} \quad (5)$$

由于有机相中 MC_mN 解离很少，冠醚在水相的溶解度较小，未被配对的金属离子在有机相不溶，因此将式(2)代入式(5)可得到：

$$K = \frac{D}{c_a(N)c_o^m(C)} \quad (6)$$

以对数形式可以表示为

$$\ln D = \ln K + \ln c_a(N) + m\ln c_o(C) \quad (7)$$

在有机相中 M 离子浓度远小于冠醚的浓度，可以认为平衡时冠醚在有机相的浓度与初始浓度相同[28]，并且假设水相阴离子 N 浓度等于初始状态溶液中所有的阳离子浓度之和，可得到 $\ln c_o(C)$ 与 $\ln D_X$，$\ln D_{Na}$ 的关系如图 4 所示。

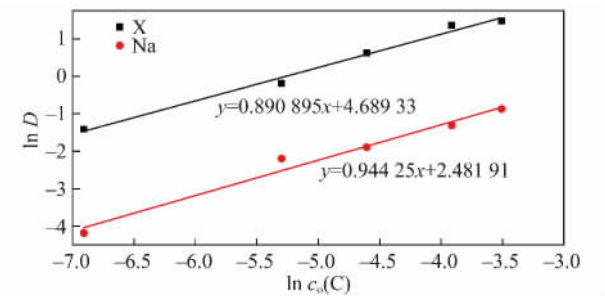


图 4 $\ln c_o(C)$ 与 $\ln D$ 的拟合关系

Fig. 4 Plots of $\ln c_o(C)$ versus $\ln D$

由图 4 可知，随有机相 DCH18C6 浓度的增加，Na 离子和 X 离子分配比也增大，说明提高萃取剂的浓度可有效提高萃取率。通过拟合得到 $\ln c_o(C)$ 分别与 $\ln D_X$，$\ln D_{Na}$ 关系的两条直线，相关系数 R^2 分别为 0.985 72 和 0.971 72，说明拟合性较好。由斜率法得到直线的斜率即式(7)中 m 的值分别为 0.890 895 和 0.944 25，近似等于 1，说明 DCH18C6 与准东煤水洗液中的碱/碱土金属离子以 1∶1 的形式配位。通过拟合出的直线计算出 X 离子的 $\ln K$ 为 10.43，Na 离子的 $\ln K$ 为 7.21，说明冠醚 DCH18C6 对准东煤水洗液中的非 Na 离子具有较高的选择能力和萃取能力。

2.5 萃取温度对萃取的影响

为研究温度变化时 DCH18C6 对准东煤水洗液中碱/碱土金属离子的萃取性能，以氯仿为稀释剂，选用 DCH18C6 浓度为 10 mmol/L 的有机相，萃取时间为 30 min，通过改变萃取过程的环境温度来研究萃取反应的热力学参数。

根据吉布斯-亥姆霍兹等温方程：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

式中，ΔG 表示吉布斯自由能变；ΔH 表示焓变；ΔS 表示熵变；T 表示热力学温度。

又由范特霍夫等温公式：

$$\Delta G = -RT\ln K \quad (9)$$

由图 4 可知 m 近似为 1，因此，将式(8)和式(9)代入式(7)可得到：

$$\ln D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} + \ln c_a(M) + \ln c_o(C) \quad (10)$$

改变温度 T，可得到 T^{-1} 与 X 离子和 Na 离子的 $\ln D$ 之间关系如图 5 所示。将 Na 离子和 X 离子的 $\ln D$ 与 T^{-1} 作图，可得到线性关系良好的直线，两条直线的相关系数均达到了 0.96 以上。通过各条直线斜率可得到萃取反应的 ΔH 分别为：$\Delta H(X) = -22.566$ kJ/mol，$\Delta H(Na) = -13.801$ kJ/mol。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

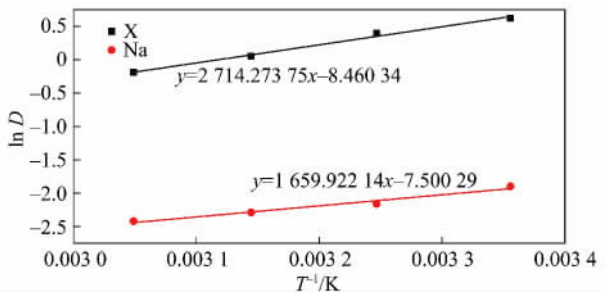


图 5　温度变化对分配比的影响

Fig. 5　Effect of temperature change on distribution ratio

由于此反应是敞开体系,并且在大气压力下进行,DCH18C6 **对准东煤水洗液中碱/碱土金属离子的萃取反应** ΔH **为负值,说明萃取反应为放热反应,升高温度不利于萃取反应进行。**

3　结　　论

(1)甲苯和苯作为稀释剂时对 DCH18C6 **的萃取性能促进作用较小,二氯甲烷和氯仿作为稀释剂时对** DCH18C6 **的萃取性能具有较大促进作用。**

(2)碱/碱土金属离子的直径与冠醚孔径越接近,冠醚对其萃取效果越好。相同孔径的冠醚由于冠醚环上取代基的不同,对相同离子的配位能力存在差异。

(3) DCH18C6 **对准东煤水洗液中非** Na **离子具有较高的选择能力和萃取能力,会与准东煤水洗液中的碱/碱土金属离子以** 1∶1 **的形式配位。提高萃取剂的浓度可以有效提高对各离子的萃取率,对非** Na **离子的萃取选择性则随萃取剂浓度的增大先减小后增大,然后再减小。**

(4)有机相中 DCH18C6 **浓度为** 20 mmol/L **时,对准东煤水洗液中非** Na **离子的萃取选择性最强,且萃取率达到** 79.58%**。说明采用** DCH18C6 **可以从准东煤水洗液中萃取分离非** Na **碱/碱土金属离子,并且不会对水相溶液产生多余的污染,该方法是可行的。**

参考文献(References) :

[1] 杨靖宁,张守玉,姚云隆,等.高温热解过程中新疆高碱煤中钙的演变 [J].煤炭学报,2016,41(10):2555-2559.
Yang Jingning,Zhang Shouyu,Yao Yunlong,et al.Calcium transformation during the high-temperature pyrolysis process of high-alkali coal from Xinjiang [J]. Journal of China Coal Society,2016,41(10):2555-2559.

[2] 曾宪鹏,于敦喜,樊斌,等.不同温度下准东煤燃烧颗粒物的生成特性 [J].煤炭学报,2015,40(11):2690-2695.
Zeng Xianpeng,Yu Dunxi,Fan Bin,et al.Particulate matter formation characteristics during Zhundong coal combustion at different temperatures [J].Journal of China Coal Society,2015,40(11):2690-2695.

[3] 白向飞,王越,丁华,等.准东煤中钠的赋存状态 [J].煤炭学报,2015,40(12):2909-2915.
Bai Xiangfei,Wang Yue,Ding Hua,et al.Modes of occurrence of sodium in Zhundong coal [J].Journal of China Coal Society,2015,40(12):2909-2915.

[4] 齐晓宾,宋国良,宋维健.准东高碱煤气化过程中碱金属赋存形态迁移转化 [J].煤炭学报,2016,41(4):1011-1017.
Qi Xiaobin,Song Guoliang,Song Weijian.Transformation and migration of alkali metal with different occurrences of Zhundong high-alkali coal during gasification [J].Journal of China Coal Society,2016,41(4):1011-1017.

[5] 杨燕梅,杨欣华,刘青,等.灰化温度对准东煤灰组分分析的影响 [J].煤炭学报,2016,41(10):2441-2447.
Yang Yanmei,Yang Xinhua,Liu Qing,et al.Effect of ashing temperature on analysis of Zhundong coal ash [J].Journal of China Coal Society,2016,41(10):2441-2447.

[6] 宋维健,宋国良,齐晓宾,等.准东高钠煤气化过程中 Na 的迁移转化规律 [J].煤炭学报,2016,41(2):490-496.
Song Weijian,Song Guoliang,Qi Xiaobin,et al.Sodium transformation law of Zhundong coal during gasification [J].Journal of China Coal Society,2016,41(2):490-496.

[7] Ding Lu,Zhou Zhijie,Guo Qinghua,et al.Catalytic effects of Na_2CO_3 additive on coal pyrolysis and gasification [J].Fuel,2015,142:134-144.

[8] Zhang Fan,Xu Deping,Wang Yonggang,et al.Catalytic CO_2 gasification of a Powder River Basin coal [J].Fuel Processing Technology,2015,130:107-116.

[9] Klopper L,Strydom C A,Bunt J R.Influence of added potassium and sodium carbonates on CO_2 reactivity of the char from a demineralized inertinite rich bituminous coal [J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2012,96(12):188-195.

[10] Liu Quanrun,Hu Haoquan,Zhou Qiang,et al.Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis [J].Fuel,2004,83(6):713-718.

[11] 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(5):1163-1171.

[12] 周晨亮,刘全生,李阳,等.胜利褐煤水蒸气气化制富氢合成气及其固有矿物质的催化作用 [J].化工学报,2013,64(6):2092-2102.
Zhou Chenliang,Liu Quansheng,Li Yang,et al.Production of hydrogen-rich syngas by steam gasification of Shengli lignite and catalytic effect of inherent minerals [J].CIESC Journal,2013,64(6):2092-2102.

[13] 陈川,张守玉,施大钟,等.准东煤脱钠提质研究 [J].煤炭转化,2013,36(4):14-18.
Chen Chuan,Zhang Shouyu,Shi Dazhong,et al.Study on sodium removal for Zhundong coal upgrading [J].Coal Conversion,2013,36(4):14-18.

[14] 刘大海,张守玉,陈川,等.新疆高钠煤脱钠提质过程中钠存在

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

形式[J].煤炭学报,2014,39(12):2519-2524.
Liu Dahai,Zhang Shouyu,Chen Chuan,et al.Existence form of sodium in the high sodium coals from Xinjiang during its sodium removal process[J].Journal of China Coal Society,2014,39(12):2519-2524.

[15] Wang Qin,Li Mi,Wang Xueye,et al.Theoretical study on supramolecular chemistry of alkali-metal cations with crown ether derivatized thiophenes[J].Journal of Theoretical and Computational Chemistry,2014,13(4):519-527.

[16] Xia Yong,Wang Xueyue,Zhang Yu,et al.Complexation of alkali-metal cations by conformationally rigid,stereoisomeric calix[4]arene crown ethers:A density functional theory study[J].Computational and Theoretical Chemistry,2011,967(S2-3):235-242.

[17] Zhang Yu,Wang Xueye,Luo Benhua,et al.DFT study of crown ether-bridged Z-stilbenes and their complexes with alkali metal cations[J].Journal of Organometallic Chemistry,2012,699(4):31-38.

[18] Kuwabara Tetsuo,Guo Haocheng,Okubo Tadahiko,et al.Synthesis and intramolecular charge transfer of bipyridinium-crown ether conjugates in response to alkali metal ions[J].Tetrahedron,2013,69(20):4081-4087.

[19] Kudo Yoshihiro,Katsuta Shoichi,Takeda Yasuyuki.Evaluation of overall extraction constants for the crown ether-complex ions of alkali and alkaline-earth metal with counter picrate ions from water into nitrobenzene based on their component equilibrium constants[J].Journal of Molecular Liquids,2012,173:66-70.

[20] Steed Jonathan W.First-and second-sphere coordination chemistry of alkali metal crown ether complexes[J].Coordination Chemistry Reviews,2001,215(1):171-221.

[21] Salorinne K,Nissinen M.Alkali metal complexation properties of resorcinarene bis-crown ethers:Effect of the crown ether functionality and preorganization on complexation[J].Tetrahedron,2008,64(8):1798-1807.

[22] Pliego Josefredo R,Riveros Jose M.New insights on reaction pathway selectivity promoted by crown ether phase-transfer catalysis:Model ab initio,calculations of nucleophilic fluorination[J].Journal of Molecular Catalysis A Chemical,2012,s363-364(11):489-494.

[23] Wang Baofeng,Li Lirong,Zhu Yongman,et al.Study on the influence of crown ether on arsenic behavior during coal pyrolysis[J].Journal of Coal Science and Engineering(China),2013,19(3):375-380.

[24] 陈川,张守玉,刘大海,等.新疆高钠煤中钠的赋存形态及其对燃烧过程的影响[J].燃料化学学报,2013,41(7):832-838.
Chen Chuan,Zhang Shouyu,Liu Dahai,et al.Existence form of sodium in high sodium coals from Xinjiang and its effect on combustion process[J].Journal of Fuel Chemistry and Technology,2013,41(7):832-838.

[25] 吴成泰.冠醚化学[M].北京:科学出版社,1992:114-140.
Wu Chengtai.Crown ether chemistry[M].Beijing:Science Press,1992:114-140.

[26] Makrlík E,Vaňura P,Selucky P,et al.Solvent extraction of microamounts of strontium and barium from water into nitrobenzene using hydrogen dicarbollylcobaltate in the presence of benzo-18-crown-6[J].Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2007,274(3):625-629.

[27] 余德才,曹文娟,吴海玉,等.离子半径的质量和电量综合因子的标度[J].物理化学学报,2007,23(5):683-687.
Xu Decai,Cao Wenjuan,Wu Haiyu,et al.Ionic radius scale of establishing synthesis factor of ionic mass and electricity[J].Acta Physico-Chimica Sinica,2007,23(5):683-687.

[28] 李洁,周丽娟,张东翔,等.硫代杯[4]冠-4在硝酸体系中对Sr^{2+}的萃取[J].化工学报,2015,66(3):1035-1041.
Li Jie,Zhou Lijuan,Zhang Dongxiang,et al.Extraction of Sr^{2+} with thiacalix[4]arene-biscrowns 4 in HNO_3 solution[J].CIESC Journal,2015,66(3):1035-1041.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net