

烟煤与生物质秸秆共气化反应动力学研究

张媛, 张海亮, 蒋雪冬, 杨伯伦

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为研究煤与秸秆共气化过程的反应动力学规律, 将不同比例的神府烟煤和小麦秸秆掺混并制焦, 用热分析法对混合试样的热解协同作用及混合焦 CO_2 气化的反应特性进行了考察, 并采用 Coats-Redfern 方法对该过程进行了动力学解析. 研究表明: 烟煤与秸秆的热解温度相差较大; 混合试样呈分段热解, 其热解活化能与烟煤热解的活化能相近, 秸秆的加入对烟煤的热解没有明显的促进或阻碍作用; 焦样的 CO_2 气化反应活性从高到低依次为秸秆焦、混合焦、烟煤焦; 秸秆的加入使混合焦的活化能相比烟煤焦有较大降低, 促进了混合焦的 CO_2 气化反应的进行.

关键词: 烟煤; 秸秆; 热解协同; 共气化; 动力学

中图分类号: TQ54 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)08-0123-06

Reactivity and Kinetics of Bitumite and Wheat Straw Blends During Co-Gasification

ZHANG Yuan, ZHANG Hailiang, JIANG Xuedong, YANG Bolun

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To study the kinetics of coal and straw during co-gasification, Shenfu bitumite and wheat straw were blended in different ratios and then pyrolyzed to get blends char. The synergistic effect in the pyrolysis process of blends and the comparison of reactivity in the blends char- CO_2 gasification process were investigated by TGA, and the kinetics of both processes was analyzed with Coats-Redfern method. The results show that the pyrolysis temperature of bitumite and wheat straw is different; Co-pyrolysis demonstrates two different stages coinciding with the individual pyrolysis characteristics of bitumite and wheat straw; the activation energies of pyrolysis of blends and bitumite are similar, which implies that there is no obvious synergistic effect in co-pyrolysis process; the comparison of reactivity of char- CO_2 gasification is listed in reducing order: wheat straw char, blends char, bitumite char; the activity energies of co-gasification are lower than bitumite char, which means the addition of wheat straw promotes the char- CO_2 gasification.

Keywords: bitumite; straw; co-pyrolysis; co-gasification; kinetics

生物质能具有可再生、碳的零排放及氮硫含量低等特点, 因此被称为“绿色能源”^[1]. 在世界化石能源日益减少的情况下, 生物质的利用得到了广泛的关注. 我国是农业大国, 生物质秸秆的产量非常大, 据报道, 仅陕西省农作物秸秆年产量就有 2 282.9 万 t^[2]. 但是, 秸秆的热值低, 气化过程中流化性差、

焦油产率高, 作为能源单独利用有一定困难. 相比之下, 煤与生物质秸秆共气化可以较好地解决上述问题, 提高过程的经济性.

国外对共气化的研究主要集中在煤与木材类生物质及废弃垃圾的混合过程. 文献[3]研究了烟煤与松木屑在气流床反应器中的共气化过程, 但并未发

现明显的协同作用;文献[4]研究了褐煤与废弃轮胎混合物在移动床气化炉中的共气化过程,发现产品中 H_2S 和 CH_3SH 的含量相比单独煤气化降低了,热值略有升高. 国内对煤与生物质秸秆共气化的研究相对较多. 文献[5]在小型流化床反应器上,以富氧空气和水蒸气为气化介质,对煤和稻草等生物质共气化制取富氢燃气进行了实验研究;文献[6]在热天平和流化床实验装置上,对煤焦和稻草焦等生物质焦的水蒸气气化进行了研究. 这些研究均发现,加入秸秆促进了共气化过程中碳的完全转化,提高了气体产率. 但是,国内的这些研究主要集中在水蒸气气氛下的共气化过程. 若在煤与生物质共气化时引入部分 CO_2 ,一方面可有效利用 CO_2 ,另一方面可减少碳及水蒸气的消耗,所以对煤与生物质秸秆的 CO_2 共气化过程进行研究,同时具有资源利用与保护环境的双重功效. 因此,本文以热分析方法,对煤

与秸秆共气化过程中的短时间热解过程及较长时间的焦炭- CO_2 气化反应过程进行系统研究,以期为煤与生物质的综合利用提供依据.

1 实 验

实验所用的仪器为北京恒久科技发展有限公司的 HCT-2 型综合热分析仪,该设备温度准确度为 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$,天平解析度为 $0.1\text{ }\mu\text{g}$. 加热炉中放有两只圆柱形 Al_2O_3 坩埚,坩埚容积为 0.06 mL ,实验时只在一只坩埚中加入物料.

实验所用的煤为产自陕北的神府烟煤(C),秸秆为产自陕西农村的小麦秸秆(WS),其工业分析包括空气干燥基下的湿分(Mad)、固定碳(FCad)、挥发分(Vad)、灰分(Aad),元素分析包括干燥基下的 C、H、O、N、S,结果见表 1.

表 1 神府烟煤与秸秆的工业分析与元素分析

材料	$w/\%$								
	Mad	FCad	Vad	Aad	Cd	Hd	Od	Nd	Sd
C	4.56	52.75	36.64	6.05	66.96	1.175	19.800	1.030	0.430
WS	7.29	16.83	67.85	8.03	39.73	4.255	54.687	0.725	0.603

秸秆和煤样经磨碎,筛分出粒径小于 0.154 mm (100 目)的颗粒,并按照煤与秸秆的质量比($m_{\text{C}}:m_{\text{WS}}$)为 $8:1$ 、 $4:1$ 、 $1:1$ 的比例混合均匀,将混合样装入密封袋中备用. 将不同配比的一部分混合样放入管式炉中,在 N_2 气氛中以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到 $750\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 30 min 后冷却得到混合焦样.

热解实验每次取约 10 mg 烟煤与秸秆混合样放入坩埚中,将坩埚置于热重分析仪加热炉内的托盘上,实验保护气为 N_2 ,流量为 $60\text{ mL}/\text{min}$,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,热解终温为 $1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$. 实验过程中,计算机自动记录质量变化信号,热天平采用水冷方式保持较低的工作温度. 气化实验的步骤与热解基本相同,但其样品为制得的混合焦样,实验气体为 CO_2 ,气化最终温度为 $1\text{ }200\text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果及分析

2.1 热解结果及分析

2.1.1 实验结果分析 图 1、图 2 为烟煤与秸秆以不同比例混合热解的质量损失率、质量损失速率. 由图中可以看出,烟煤与秸秆的热解特性不同. 烟煤的

热解温度较高(主要温度段为 $403.62\sim 571.07\text{ }^\circ\text{C}$),质量损失速率峰较平缓,热解过程较慢. 据文献[7]报道,煤主要是以 $\text{C}=\text{C}$ 键相连的多环芳烃化合物,在 $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间发生解聚和分解反应,有可挥发性物质和焦油析出,生成半焦, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以后为半焦的缩聚反应,生成焦炭. 实验中,秸秆的热解温度较低(主要温度段为 $281.72\sim 366.46\text{ }^\circ\text{C}$),质量损失速率峰较窄,最大热解速率较大,热解过程较快. 由图 2 可以看到,秸秆热解是由一个大的肩峰和一个小的拖尾峰组成. 由文献[8]得知,生物质通过醚键($\text{R}-\text{O}-\text{R}$)结合,键能较小,半纤维素的热解温度范

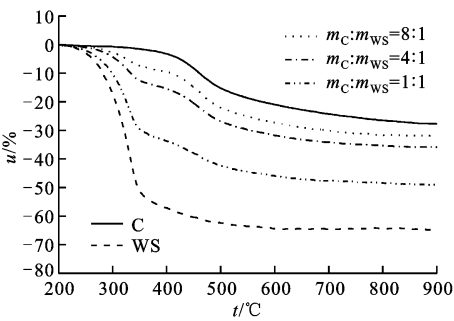


图 1 烟煤与秸秆以不同比例混合热解的质量损失情况

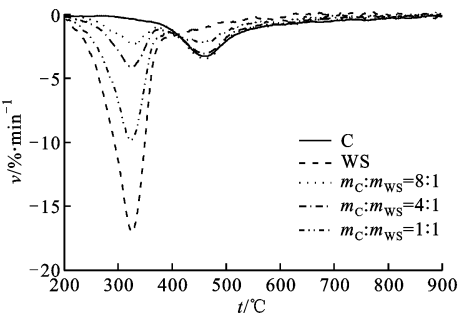


图 2 烟煤与秸秆以不同比例混合热解的质量损失速率

围为 220~315 ℃,纤维素的热解温度范围为 315~400 ℃,木质素的热解温度范围为 160~900 ℃. 所以,在秸秆的热解过程中大的肩峰主要是纤维素和半纤维素热解形成的重叠峰,而小的拖尾峰主要是木质素热解形成的峰.

从图 1 可以看出,随着秸秆掺混比例的增加,混合试样的质量损失率逐渐增大,这是因为秸秆的加入使混合试样中挥发性物质的含量增大. 从图 2 可以看出,混合试样都出现了两个热解峰,分别对应烟煤与秸秆的热解温度区间,所以秸秆的加入不能使烟煤的热解过程提前. 由表 1 可知,秸秆中的 H、O 含量相对于烟煤来说较高,但是由于秸秆与烟煤的热解区间相差较大,混合试样进行分段热解,所以生物质秸秆中的 H、O 的释放对烟煤的热解无影响.

为进一步研究生物质秸秆与烟煤混合热解特性,将秸秆样品和烟煤单独热解时各温度点的质量损失速率进行折算,折算式如下

$$u = w_Cx + w_{WS}(1 - x) \tag{1}$$

$$v = v_Cx + v_{WS}(1 - x) \tag{2}$$

式中: u 为各温度点的质量损失率; v 为各温度点的质量损失速率; x 为混合物料中秸秆所占的质量比. 图 3、图 4 为不同比例混合试样的实际热解质量损失率及质量损失速率曲线与按比例折算曲线的对比.

从图 3 可以看出,随着热解温度的升高,同一掺混比例混合试样的热解质量损失率和折算值的差异

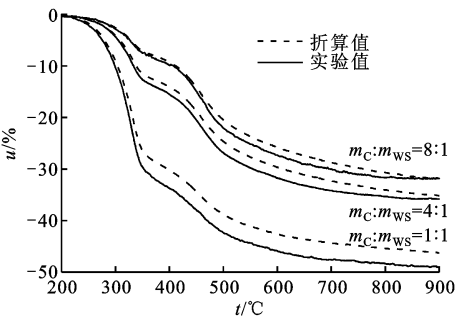


图 3 热解质量损失率的实验值和折算值的比较

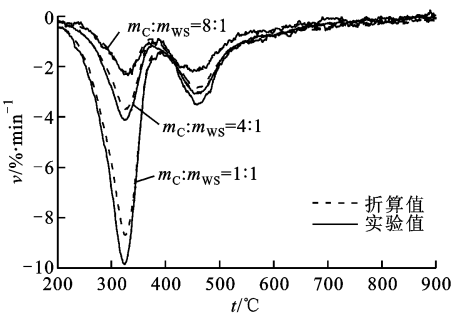


图 4 热解质量损失速率的实验值和折算值的比较

越大,随着秸秆掺混比例的增加,混合试样热解质量损失率与对应折算值的差值也越大. 也就是说,混合热解促进了热解过程的进行,生成焦炭量减少. 图 4 中,实验值和折算值的最大热解温度一致,但实验值的最大热解速率比折算得到的最大热解速率略大一些. 所以,对于烟煤与生物质秸秆混合热解,加入秸秆对烟煤热解具有一定的影响. 文献[9]对中国各地区常见生物质的化学元素特性进行了分析,报道称小麦秸秆灰分中含有大量的矿物质,其中 K、Ca、Mg、Fe 元素的含量较高,而 K 元素是其最主要的成分,如表 2 所示. 据文献[10-11]报道,K 对煤的热解反应无明显催化作用,而 Ca 和 Fe 对该过程有一定的催化作用,但是 K、Ca、Mg、Fe 均能催化焦炭的气化过程^[12-14]. 所以,可以对本文的实验结果解释为:混合样中的 Ca 和 Fe 的含量较少,催化作用较弱,但部分未来得及释放的热解气体在矿物质的催化作用下与焦炭进行反应,生成气体产物,从而表现出上面的热解过程. 秸秆的掺混含量越高,矿物质的含量越多,催化作用越明显,从而解释了图 3 中随着掺混比例的增大,实验值和折算值的差增大的现象.

表 2 麦秆灰分中的矿物质质量分数

元素	矿物质质量分数/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
K	15 659.310±3 718.680
Ca	6 527.865±3 877.595
Mg	2 491.497±1 308.887
Na	319.167±271.102
Al	2 052.360±2 459.830
Si	170.100±97.550
Fe	2 918.810±3 096.329
P	122.847±1 047.706

2.1.2 动力学分析 煤与生物质秸秆的热解过程

动力学方程可写为

$$\alpha' = kf(\alpha) = k(1-\alpha)^n \tag{3}$$

式中： k 为反应速率常数； α 为反应转化率， $\alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_\infty}$ ， m_0 为样品初始质量， m_i 为 i 时刻反应样品质量， m_∞ 为反应结束后的剩余质量； α' 为 α 对时间的一阶导数。

若 φ 为恒定温升速率，代入式(3)得到

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\varphi} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \tag{4}$$

式中： A 为指前因子； E 为活化能。

利用 Coats-Redfern 法^[15]对式(4)进行处理，分离变量积分并整理，当 $n=1$ 时

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \tag{5}$$

当 $n \neq 1$ 时

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^n}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \tag{6}$$

由于 $\frac{2RT}{E} \ll 1$ ，式(5)、式(6)右边第一项可以近似看作常数 $\ln\left(\frac{AR}{\varphi E}\right)$ 。通过试算发现，当 $n=1$ 时线性关系最好，即煤与生物质秸秆混合热解为一级反应，通过直线的斜率和截距就可以得到活化能 E 和指前因子 A 的值。

利用 Coats-Redfern 方法，对神府烟煤、小麦秸秆及其混合物的热解过程进行动力学分析，结果如表 3 所示。

表 3 烟煤与生物质秸秆混合热解的动力学参数				
试样成分	温度段/℃	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A/10^4$	相关系数
C	316~533	73.36	1.99	0.993
$m_C:m_{WS}=8:1$	234~351	78.19	5.41	0.989
$m_C:m_{WS}=4:1$	212~357	70.00	1.53	0.997
$m_C:m_{WS}=1:1$	219~357	71.32	4.11	0.998
WS	178~361	77.28	211.00	0.998

由表 3 可以看出，神府烟煤热解的活化能为 73.36 kJ/mol，秸秆热解的活化能为 77.28 kJ/mol，比烟煤热解活化能稍高，但指前因子比烟煤热解的指前因子大 2 个数量级。这是因为热解过程由一系列复杂的平行反应组成，而 Coats-Redfern 法得到

的活化能是该过程各平行反应活化能的平均值。混合试样的活化能与烟煤和秸秆单独热解的活化能相比，没有出现大的波动，说明秸秆的加入没有明显地促进或者阻碍混合热解反应的进行。

2.2 焦样的 CO₂ 气化结果及分析

2.2.1 实验结果分析 图 5、图 6 是不同掺混比例的烟煤与生物质秸秆混合热解得到的焦样在 CO₂ 气氛下气化的质量损失率及其速率。由图中可以看出，纯秸秆焦的气化温度较低（主要温度段为 747.90~954.96 ℃），最大气化速率较大，气化峰较窄，气化过程较快，纯烟煤焦的气化温度较高（842.56~1 130.92 ℃），最大气化速率较小，气化过程较缓。混合焦的气化反应活性介于这两者之间，随着秸秆掺混比例的增加，气化曲线逐渐靠近纯秸秆焦。这一方面是因为秸秆的挥发分含量较高，挥发分脱除使秸秆焦的比表面积增大，而且多于煤焦的比表面积（实验测得秸秆焦的比表面积为 31.29 m²/g，煤焦的比表面积为 18.99 m²/g），所以 CO₂ 易于与秸秆焦表面接触，气化反应速率较快。另一方面，秸秆灰分中的矿物质（K、Ca、Fe 等）特别是 K，对焦炭的 CO₂ 气化过程具有较好的催化作用，从而使纯秸秆焦的气化反应易于煤焦。随着秸秆掺混比例的增大，混合试样中挥发分和灰分的含量越大，使得混合焦的气化性质越靠近纯秸秆焦。

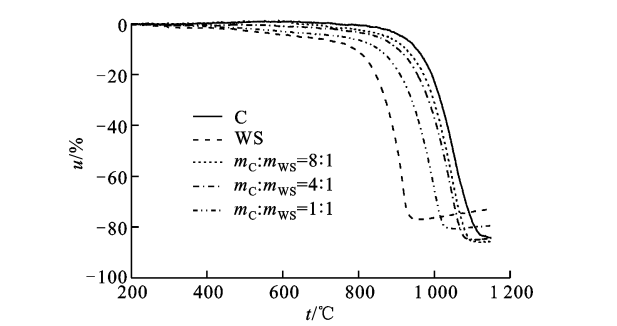


图 5 不同掺混比例的混合焦气化的质量损失率

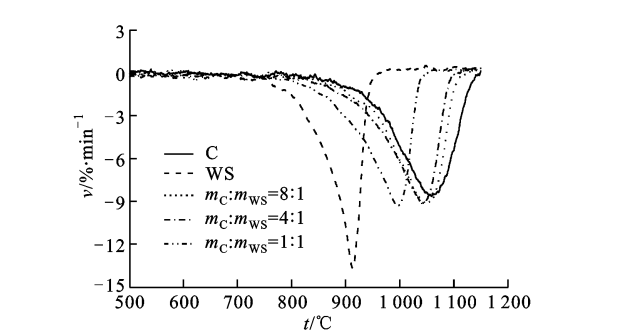


图 6 不同掺混比例的混合焦气化的质量损失速率

为了更好地理解混合焦气化过程,定义各焦样与 CO₂ 气化过程的比气化反应速率为

$$M=\alpha'(1-\alpha)^{-1}\tag{7}$$

M 是考虑了残余焦炭量的气化反应速率,常被用来描述气化反应性大小,单位为 min⁻¹. M 值越大,反应活性也越大.图 7 为焦炭与 CO₂ 比气化反应速率与碳转化率的关系图.

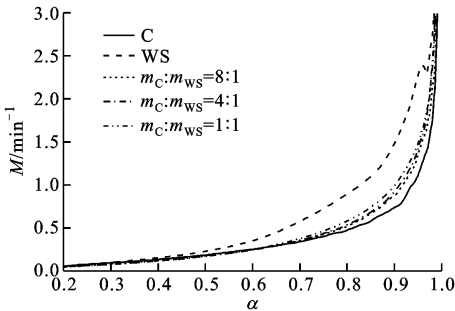
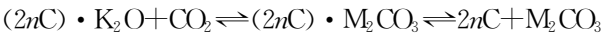
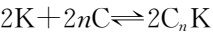


图 7 混合焦比气化反应速率与碳转化率之间的关系

由图 7 可以看出:相同转化率下,比气化反应速率从高到低依次为秸秆焦、混合焦、煤焦;混合焦中随着秸秆掺混比例的增加,相同转化率下比气化反应速率增大;在碳转化率小于 0.8 时,比气化反应速率随着碳转化率增加缓慢,但碳转化率大于 0.8 后,比气化反应速率迅速增加.这是因为碳转化率小于 0.8 时,随着转化率的增加,焦炭中许多微孔打开,比表面积增加,反应活性增大.碳转化率大于 0.8 时,焦炭颗粒体积减小,比表面积随着反应进行会有所减小,而此时灰分中矿物质(K、Ca、Fe 等)的含量相对较高,所以其反应活性增加应归因于灰分中矿物质的催化作用.秸秆焦灰分中的矿物质特别是 K 的含量较高,它对气化反应的催化作用最强.文献[16]提出 K₂CO₃ 对焦炭的 CO₂ 气化反应进行催化的机理如下



2.2.2 动力学分析 表 4 为采用 Coats-Redfern 方法计算的烟煤与秸秆混合焦 CO₂ 气化的活化能和指前因子.从表 4 中可看出,烟煤焦的活化能为 238.29 kJ/mol,秸秆焦的活化能为 40.58 kJ/mol,远小于烟煤焦气化的活化能值,混合焦的活化能介于这两者之间.这是因为在焦炭的 CO₂ 气化过程中,秸秆灰分中的矿物质对该过程有很好的催化作用,大大地降低了气化反应过程的活化能.

表 4 烟煤与秸秆混合焦气化的动力学参数

焦样成分	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A
C	238.29	5.92×10^8
$m_{\text{C}}:m_{\text{WS}}=8:1$	151.94	1.60×10^5
$m_{\text{C}}:m_{\text{WS}}=4:1$	150.74	1.62×10^5
$m_{\text{C}}:m_{\text{WS}}=1:1$	42.18	0.73
WS	40.58	0.85

3 结 论

(1)神府烟煤和小麦秸秆的热解温度区间差异较大,热解机理不同.烟煤在 600 ℃之前发生解聚和分解反应,600 ℃之后发生缩聚反应,而秸秆的热解是纤维素、半纤维素和木质素的依次热解.混合试样呈分段热解,生物质秸秆中丰富的 H、O 在热解时对烟煤无影响.

(2)神府烟煤与生物质秸秆的混合样热解时,由于秸秆灰分中矿物质催化了部分未来得及释放的 CO₂ 与焦炭进行反应,所以热解实验表现出一定的协同作用.

(3)神府烟煤的热解活化能和秸秆的热解活化能相近,混合样热解的活化能没有大的波动,说明秸秆的加入没有明显地促进或者阻碍烟煤热解反应的进行.

(4)秸秆焦的气化反应活性远好于煤焦,混合焦的气化反应活性介于这两者之间.随着秸秆掺混比例的增加,混合焦的气化反应活性逐渐接近于秸秆焦.这一方面是因为生物质秸秆的挥发分含量较大,制得的焦样比表面积较大,气化反应较快;另一方面是因为秸秆灰分中高含量的矿物质的催化作用.

(5)煤焦的活化能为 238.29 kJ/mol,秸秆焦的活化能为 40.58 kJ/mol,远小于煤焦气化的活化能,这归因于秸秆灰分中的矿物质特别是 K,对反应过程具有很好的催化作用.

参考文献:

[1] FRANCO A, GIANNINI N. Perspectives for the use of biomass as fuel in combined cycle power plants[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2005, 44 (2): 163-177.

[2] 田涛,陈秀峰. 对陕西秸秆综合利用的再认识[J]. 农业环境与发展, 2010, 27(5): 25-28.

TIAN Tao, CHEN Xiufeng. The recognition of com-

- prehensive utilization of straw in Shaanxi province [J]. Agro-Environment and Development, 2010, 27(5): 25-28.
- [3] KAJITANI S, ZHANG Yan, UMEMOTO S, et al. Co-gasification reactivity of coal and woody biomass in high-temperature gasification [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1): 145-151.
- [4] STRAKA P, BUCKO Z. Co-gasification of a lignite/waste-tyre mixture in a moving bed [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(10): 1202-1206.
- [5] 李克忠, 张摇荣, 毕继诚. 煤和生物质共气化制备富氢气体的实验研究 [J]. 燃料化学学报, 2010, 38(6): 660-665.
- LI Kezhong, ZHANG Yaorong, BI Jicheng. Experimental study on hydrogen-rich gas production by co-gasification of coal and biomass in a fluidized bed [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(6): 660-665.
- [6] 宋新朝, 李克忠, 王锦凤, 等. 流化床生物质与煤共气化特性的初步研究 [J]. 燃料化学学报, 2006, 34(3): 303-308.
- SONG Xinchao, LI Kezhong, WANG Jinfeng, et al. Experimental study on CO₂ gasification of biomass and coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(3): 303-308.
- [7] 朱孔远, 谌伦建, 马爱玲, 等. 生物质与煤热解特性及动力学研究 [J]. 农机化研究, 2010, 32(3): 202-206.
- ZHU Kongyuan, CHEN Lunjian, MA Ailing, et al. Study on the pyrolysis characteristics and kinetics of the biomass and coal [J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2010, 32(3): 202-206.
- [8] YANG Haiping, YAN Rong, CHEN Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1781-1788.
- [9] LIAO Cuiping, WU Chuangzhi, YAN Yongjie, et al. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China [J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 27(2): 119-130.
- [10] 朱廷钰, 王洋. 氧化铁与碳酸钾对煤温和气化的影响 [J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16(2): 203-208.
- ZHU Tingyu, WANG Yang. Effect of Fe₂O₃-K₂CO₃ on coal mild gasification [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2000, 16(2): 203-208.
- [11] 杨景标, 蔡宁生. 应用 TG-FTIR 联用研究催化剂对煤热解的影响 [J]. 燃料化学学报, 2006, 34(6): 650-654.
- YANG Jingbiao, CAI Ningsheng. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(6): 650-654.
- [12] SKODRAS G, SAKELLAROPOULOS G P. Mineral matter effects in lignite gasification [J]. Fuel Processing Technology, 2002, 77/78: 151-158.
- [13] 张泽凯, 王黎, 刘业奎, 等. 氯化钾催化气化煤的等温动力学研究 [J]. 西安交通大学学报, 2003, 37(9): 954-962.
- ZHANG Zekai, WANG Li, LIU Yekui, et al. Catalytic gasification kinetics of coal by KCl with carbon dioxide [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2003, 37(9): 954-962.
- [14] 庞克亮, 向文国, 赵长遂, 等. 钾盐对煤焦-CO₂ 气化反应特性的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 2007, 13(1): 63-66.
- PANG Keliang, XIANG Wenguo, ZHAO Changsui, et al. Gasification of coal char-CO₂ in the presence of potash [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2007, 13(1): 63-66.
- [15] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 47-48.
- [16] WEN Wenyang. Mechanisms of alkali in the gasification of coal, char, or graphite [J]. Catalysis Reviews, 1980, 22(1): 1-28.

[本刊相关文献链接]

- 内在钾元素对玉米芯超临界水气化制氢过程的影响. 西安交通大学学报, 2011, 45(7): 15-21.
- 原生生物质在超临界水流化床系统中气化制氢. 西安交通大学学报, 2009, 43(2): 111-115.
- 超临界水中花生壳气化制氢催化剂的筛选与研究. 西安交通大学学报, 2008, 42(7): 913-918.
- 高含量煤在超临界水中气化制氢的实验研究. 西安交通大学学报, 2008, 42(7): 919-924.
- 生物质与煤超临界水气化制氢的实验研究. 西安交通大学学报, 2008, 42(6): 765-769.
- 生物质催化气化重整制取富氢气体的实验研究. 西安交通大学学报, 2008, 42(5): 634-638.
- 化学液相气化沉积 C/C 复合材料的性能研究. 西安交通大学学报, 2007, 41(5): 557-561.
- 超临界水中半纤维素气化制氢的影响因素分析. 西安交通大学学报, 2007, 41(1): 9-13.

(编辑 杜秀杰)