

# 白石湖煤不同密度级组分热解特性

朱川<sup>1,2</sup>, 武琳琳<sup>1,2</sup>

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

**摘要:**高碱煤直接燃烧/气化过程呈现严重的沾污和结渣等问题限制了新疆地区高碱煤大规模利用。煤热解分质利用技术不具备发生沾污和结渣的高温与氧化气氛, 应用前景广阔。如何提高热解油气的收率和品质是高碱煤分质利用研究的重要方向, 通过分选可实现高油产率组分富集的同时降低钠钙等碱和碱土金属的不利影响。笔者利用有机重液对富镜质组白石湖煤进行浮沉-离心分离, 采用傅里叶红外光谱对不同密度级组分表面官能团进行表征, 利用热重分析仪和格金低温干馏试验装置研究了热解特征参数和动力学参数变化规律和热解产物分布规律。结果表明, 白石湖煤不同密度级组分氢含量与 H/C 原子比均先降低后增加, 氧含量和 O/C 原子比逐渐增加。—OH 官能团主要为羧酸官能团和酚羟基, 在中密度级相对富集。随密度级增加, 最大质量变化速率和失重率均逐渐降低, 活化能和指前因子均呈先降低后升高趋势; 焦油产率先降低后升高:  $BS_{<1.3}$  焦油产率高达 25.25%,  $BS_{>1.6}$  焦油产率与  $BS_{1.3-1.4}$  相当, 约为 15%。黏土矿物结晶水析出导致  $BS_{>1.6}$  具有最高的水产率。

**关键词:**密度级; 热解; 表面官能团; 焦油产率; 活化能; 热解动力学

**中图分类号:** TQ530.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1006-6772(2019)03-0056-06

## Pyrolysis characteristics of components with different density grades in Baishihu coal

ZHU Chuan<sup>1,2</sup>, WU Linlin<sup>1,2</sup>

(1. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The serious fouling and slagging derived from direct combustion or gasification of high-alkali-coal limit the large-scale utilization of high-alkali-coal in Xinjiang area. The technology of coal grading pyrolysis does not have the conditions of high temperature and oxidizing atmosphere to trigger fouling and slagging problems, so it has broad application prospects. How to improve the yield and quality of oil and gas during coal pyrolysis is an important direction of research on the utilization of high alkali coal. With coal separation, the components of high oil yield can be concentrated and the adverse effects of alkali and alkaline earth metals (such as sodium and calcium) can also be reduced. In the paper, the vitrinite-rich coal in Baishihu with different density grades was separated by flotation and centrifugation with heavy organic liquid. Fourier infrared spectrum was used to characterize the surface functional groups of different density-level components. In addition, the thermogravimetric analyzer and Gray assay were used to study the change rule of pyrolysis characteristic parameters and dynamics parameters, and the distribution of pyrolysis products. The results show that for the components of Baishihu coal with different density grades, the hydrogen content and the H/C atomic ratio decrease first and then increase, while the oxygen content and O/C atomic ratio increase gradually. The functional groups of —OH are mainly carboxylic acid functional groups and phenolic hydroxyl groups, which are relatively enriched at the medium density fractions. With the increase of density level, the maximum pyrolysis rate and the rate of weight loss decrease gradually, and the activation energy and pre-exponential factors decrease first and then increase. The tar yield first decreases and then increases; the tar yield of  $BS_{<1.3}$  is as high as 25.25% and  $BS_{>1.6}$  is equivalent to that of  $BS_{1.3-1.4}$ , about 15%. The vaporization of crystal water in clay minerals results in the highest moisture yield for  $BS_{>1.6}$ .

收稿日期: 2019-03-14; 责任编辑: 张晓宁      DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19031401

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFF0213803)

作者简介: 朱川(1986—), 男, 四川广安人, 助理研究员, 博士, 从事煤炭清洁转化与高效利用研究。E-mail: zhuchuan@bricc.cn

引用格式: 朱川, 武琳琳. 白石湖煤不同密度级组分热解特性[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3): 56-61.

ZHU Chuan, WU Linlin. Pyrolysis characteristics of components with different density grades in Baishihu coal[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 56-61.



移动阅读

**Key words:** density level; pyrolysis; surface functional groups; tar yield; activation energy; pyrolysis kinetics

## 0 引言

碱和碱土金属(AAEMs)含量较高(如煤灰氧化钠含量大于2%)的煤属于高碱煤,在中国、澳大利亚、美国等均有较大储量<sup>[1]</sup>。我国高碱煤主要分布于新疆地区,具有储量巨大、煤质优(低灰、低硫)等特点,但煤层中富集了大量的Na、Ca等AAEMs<sup>[2]</sup>。高碱煤作为发电或气化用原料时,锅炉产生严重的结渣、沾污等,严重时须停炉清渣<sup>[3]</sup>,这是国内外高碱煤燃烧或气化利用过程中存在的共性技术问题。以煤热解为核心的煤分质利用技术根据热解产物的物理化学性质梯级延伸加工,不具备Na、Ca气相反应要求的高温与氧化气氛条件,是高碱煤大规模利用的潜在技术路线<sup>[4]</sup>。焦油产率是分质利用经济可行性最为关键的原料指标,煤岩组分是影响焦油产率的重要指标之一。Strugnell等<sup>[5]</sup>研究了不同煤岩组分热解特性,发现焦油和总挥发物产率依次为:壳质组>镜质组>惰质组;赵伟等<sup>[6]</sup>认为,神府煤热解所得焦油产率与镜质组含量成正比;朱川等<sup>[7]</sup>研究表明,准东煤固定床热解焦油产率均低于5%,而同属高碱煤的白石湖煤焦油产率大于12%,其将成为热解分质利用的优质原料。通过浮沉、离心等方法可获得高焦油产率的煤岩组分富集物,Zhao等<sup>[8]</sup>研究表明,低密度级富集物(镜质组)热解反应性和

焦油产率均高于高密度级富集物(惰质组)。另外,不同赋存形式的钠钙亲有机质和亲矿物质属性不同,浮沉分离后,在特定组分中呈富集规律,林雄超等<sup>[9]</sup>发现,可溶性Na、K等主要存在于较低密度组分中,硅铝酸盐Na和方解石Ca主要存在于高密度组分中。提高热解油气的收率和品质是高碱煤分质利用研究的重要方向,通过有机重液分离组分可实现高油产率组分富集的同时降低钠钙等碱和碱土金属的不利影响。研究高碱煤不同密度级组分的热解特性及钠钙分布规律可为各组分分质分级利用、调控产物钠钙含量提供理论依据。本文采用有机重液对富镜质组白石湖煤进行浮沉-离心分离,通过傅里叶红外光谱、热重分析、格金低温干馏等研究不同密度级组分的结构变化及其对热解动力学参数、产物分布的影响,以期富镜质组高碱煤分质利用调控热解产物及缓解钠钙不利影响提供理论基础。

## 1 试验

### 1.1 原煤及浮沉样品

白石湖煤(BSR)属于典型的富镜质组高碱煤,煤样取自新疆白石湖露天矿。根据GB/T 6948和GB/T 8899进行白石湖煤岩相分析,根据GB/T 212、GB/T 476、GB/T 214和GB/T 3558等进行白石湖煤工业分析和元素分析,结果见表1。

表1 白石湖煤工业分析、元素分析和岩相分析结果  
Table 1 Proximate, ultimate and petrographical analysis of BSR

工业分析/%				元素分析/%					岩相分析/%					
$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$FC_d^a$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$O_{daf}^b$	$S_{t,d}$	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	$R_{o,max}$	镜质组 <sup>c</sup>	惰质组 <sup>c</sup>	壳质组 <sup>c</sup>
13.42	16.34	53.17	39.18	72.82	4.82	0.83	21.14	0.45	0.79	0.22	0.426	95.3	3.0	1.7

注:<sup>a</sup>表示差减计算;<sup>b</sup>表示原子比;<sup>c</sup>表示体积分数,无矿物质基准,下同。

苯和四氯化碳混合配制浮沉重液,从低密度级(1.3 g/cm<sup>3</sup>)向高密度级(1.6 g/cm<sup>3</sup>)逐级浮沉-离心试验,获得不同密度级浮物组分,分别记为BS<sub><1.3</sub>、BS<sub>1.3-1.4</sub>、BS<sub>1.4-1.5</sub>、BS<sub>1.5-1.6</sub>和BS<sub>>1.6</sub>,不同密度级组分收率如图1所示,可知,白石湖煤浮沉在1.3~1.4 g/cm<sup>3</sup>和1.4~1.5 g/cm<sup>3</sup>密度级收率较高,分别为33.02%和41.59%。

### 1.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析采用美国Nicolet(尼高力)公司生产的Magna-IR 750傅里叶变换红外光谱仪。试验条件:煤样粒度过0.074 mm

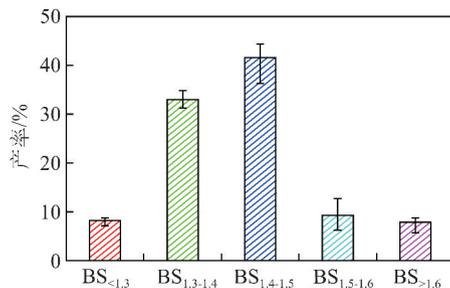


图1 白石湖煤不同密度级组分收率

Fig. 1 Yield of the separations of BSR at different density grades

标准筛,采用KBr压片法(煤与KBr比值1:160),大气背景自动扣除,DTGS检测器,扫描次数为32次;测试范围为 $4\ 500\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.3 热重分析

采用德国耐驰生产的同步热分析仪(NETZSCH,STA 449F3)进行不同样品的热重分析实验。试验条件:取30 mg样品平铺于平盘坩埚中,在50 mL/min氩气气氛下,从室温升至30℃停留5 min,待仪器稳定后,以20℃/min的升温速率程序升温至1 000℃。

### 1.4 格金低温干馏试验

格金低温干馏获得的焦油产率明显高于其他热解装置,因此广泛用于评价煤热解产生焦油的潜力<sup>[10]</sup>。格金低温干馏试验过程:将20.0 g左右煤样装入石英干馏管,送入预先升温至300℃的干馏炉内,以5℃/min的升温速率加热至600℃,恒温15 min后停止加热。试验过程中,煤样分解产生的焦油、水蒸气和煤气经支管进入水冷冷凝的锥形瓶,焦油和水蒸气在锥形瓶中冷凝,煤气由与锥形瓶连接的导气管排出。试验结束后,分离焦油和水,并计算各热解产物的收率,方法详见GB/T 1341—2007。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 不同密度级组分基础性质

白石湖煤经有机重液浮沉分离后,不同密度级组分的煤岩显微组分含量如图2所示,图中V、I、E、M分别表示镜质组、惰质组、壳质组、矿物质。

由图2可知,白石湖原煤镜质组含量显著高于其他富镜质组煤(如南非富镜质组煤中镜质组含量为60%<sup>[11]</sup>),甚至比分选的纯镜质组煤镜质组含量

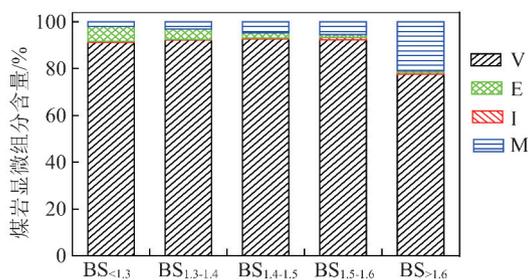


图2 不同密度级组分的煤岩显微组分含量

Fig. 2 Macerals content of separations of BSR at different density grades

还高<sup>[12]</sup>。浮沉分离后煤岩显微组分的总挥发分、氢含量和焦油含量从高到底均为壳质组>惰质组>镜质组。壳质组密度最小,在轻组分中富集,轻组分BS<sub><1.3</sub>和BS<sub>1.3-1.4</sub>中壳质组含量为6.4%和4.3%,这是其总挥发分、氢含量和焦油含量较高的主要原因。白石湖煤不同密度级组分工业分析、元素分析见表2。

由表2可知,不同密度级组分灰分和氧含量随密度级的增加均呈逐渐增加的趋势,而V<sub>daf</sub>先降低后增加,样品BS<sub>1.5-1.6</sub>和BS<sub>>1.6</sub>挥发分较高的主要原因是由于较高含量的矿物解析出的结晶水和CO<sub>2</sub>被计入挥发分产率。不同密度级组分H/C和O/C原子比变化如图3所示。可知,随密度级增加,白石湖煤不同密度级组分H/C原子比与氢含量变化趋势一致,均先降低后增加;氧含量和O/C原子比则呈逐渐增加的趋势。组分元素含量与煤岩显微组分密切相关,如壳质组具有最高的氢含量,镜质组具有最高的氧含量。组分BS<sub>>1.6</sub>的氢含量和挥发分均呈反常现象,这可能与高密度级组分包裹壳质组组分有关。

表2 不同密度级组分工业分析和元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analysis of components at different density grades

样品	工业分析/%				元素分析/%					H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>
	M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	FC <sub>d</sub> <sup>a</sup>	C <sub>daf</sub>	H <sub>daf</sub>	N <sub>daf</sub>	O <sub>daf</sub> <sup>a</sup>	S <sub>t,d</sub>		
BS <sub>&lt;1.3</sub>	3.68	8.01	61.17	35.71	73.36	5.99	1.00	19.24	0.36	0.98	0.20
BS <sub>1.3-1.4</sub>	4.19	7.95	52.82	43.43	71.97	5.20	1.08	21.38	0.33	0.87	0.22
BS <sub>1.4-1.5</sub>	4.35	11.67	49.64	44.49	70.61	4.91	1.20	22.89	0.35	0.84	0.24
BS <sub>1.5-1.6</sub>	4.57	21.56	52.35	37.38	69.56	5.20	1.15	23.67	0.34	0.90	0.26
BS <sub>&gt;1.6</sub>	2.62	56.80	70.17	12.89	63.06	6.30	1.23	26.81	1.12	1.20	0.32

### 2.2 不同密度级组分表面官能团结构变化

白石湖煤及其不同密度级组分红外谱如图4所示。可知,样品BSR和BS<sub>>1.6</sub>在3 720~3 580 cm<sup>-1</sup>处均有游离的—OH伸缩振动,为黏土矿物结晶水

自由—OH;BS<sub>>1.6</sub>峰强度明显大于BSR,说明黏土矿物在>1.6 g/cm<sup>3</sup>密度级中富集;所有样品均在3 350~3 470 cm<sup>-1</sup>处出现较强峰,表明白石湖煤具有丰富的—OH官能团(如酚、醇、羧酸等),

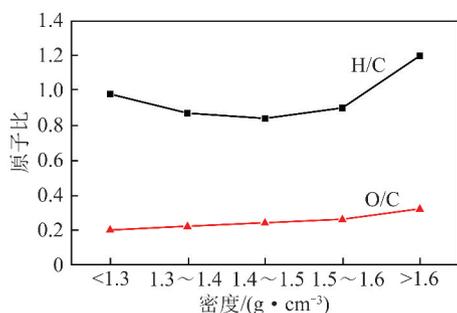


图3 不同密度级组分 H/C 和 O/C 原子比

Fig. 3 H/C and O/C atom ratio of components of BSR at different density grades

且—OH 官能团主要为羧酸官能团和酚羟基;所有样品均在  $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$  处具有显著的特征峰,为氢键缔合的羰基—C=O…HO—以及具有—O—取代的芳烃 C=C,说明存在丰富的羧酸官能团和酚羟基; $1\ 040\sim 910\ \text{cm}^{-1}$  归属于 Si—O—Al 伸缩振动,BSR 和  $\text{BS}_{>1.6}$  在  $1\ 034$  和  $912\ \text{cm}^{-1}$  附近具有较强的特征峰,说明其具有较高含量的黏土矿物(如高岭土),结果与  $3\ 720\sim 3\ 580\ \text{cm}^{-1}$  特征峰一致。

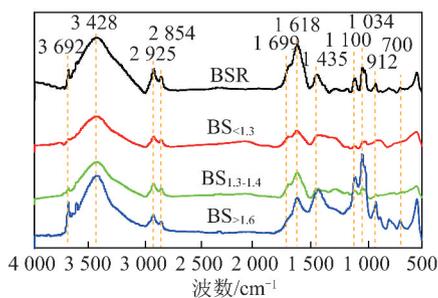


图4 白石湖原煤及其不同密度级组分红外光谱

Fig. 4 IR spectra of BSR and components of BSR at different density grades

## 2.3 不同密度级组分热解动力学

### 2.3.1 热解特征参数

图5为白石湖煤及其不同密度级组分 TG-DTG 曲线。煤在热重分析中热解一般可分为3个阶段<sup>[13]</sup>: $300\ ^\circ\text{C}$ 前为水分、吸附气体的脱除和脱羧基阶段; $300\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 主要是煤的解聚和分解反应,释放大挥发分产物; $600\ ^\circ\text{C}$ 后发生热缩聚反应,芳香核排列规则、交联键断裂,产生  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$ ,使失重率继续缓慢增加。

按照文献[14],根据 TG-DTG 曲线获得初始热解温度、最大质量变化速率及其对应温度、热解失重率等热解特性参数(表3)。可知,随重液密度增加,白石湖煤不同密度级组分最大质量变化速率和失重率均呈逐渐降低的趋势。组分  $\text{BS}_{<1.3}$ 、 $\text{BS}_{1.3-1.4}$ 、 $\text{BS}_{1.4-1.5}$ 、 $\text{BS}_{1.5-1.6}$  和  $\text{BS}_{>1.6}$  最大质量变化速率分别为  $9.173\%/ \text{min}$ 、 $5.497\%/ \text{min}$ 、 $3.834\%/ \text{min}$ 、

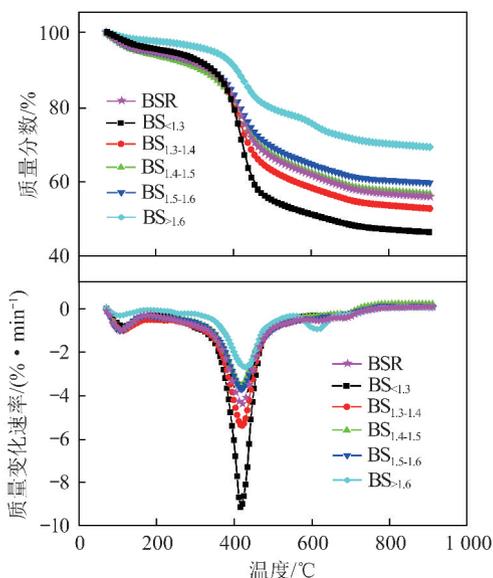


图5 白石湖煤及不同密度级组分 TG-DTG 曲线

Fig. 5 TG-DTG curves of BSR and components of BSR at different density grades

$3.850\%/ \text{min}$  和  $2.850\%/ \text{min}$ ;终温  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  时失重率分别为  $56.20\%$ 、 $49.42\%$ 、 $45.31\%$ 、 $42.37\%$  和  $32.41\%$ 。 $\text{BS}_{>1.6}$  的初始热解温度和最大质量变化速率对应的温度显著高于其他组分。

表3 白石湖煤及不同密度级组分热解特征参数

Table 3 Pyrolysis characteristic parameters of BSR and components of BSR at different density grades

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$V_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$T_p/^\circ\text{C}$	$F/\%$
BSR	372	4.510	430	46.10
$\text{BS}_{<1.3}$	384	9.173	427	56.20
$\text{BS}_{1.3-1.4}$	375	5.497	430	49.42
$\text{BS}_{1.4-1.5}$	368	3.834	427	45.31
$\text{BS}_{1.5-1.6}$	370	3.850	429	42.37
$\text{BS}_{>1.6}$	382	2.850	441	32.41

注: $T_i$  为初始热解温度; $V_{\max}$  为最大质量变化速率; $T_p$  为最大热解速率对应温度; $F$  为热解失重率。

### 2.3.2 热解动力学参数

煤热解过程复杂,张军等<sup>[15]</sup>提出以最大质量变化速率对应温度( $T_p$ )为分界温度,采用两段法获得较好的结果。但两段法在  $<T_p$  温度段时包括水分蒸发, $>T_p$  温度段时包括矿物质分解,水分蒸发和矿物质分解均会影响热解动力学参数值。为降低非热解反应的影响,参考文献[16]的方法,选取热解反应第2阶段中最大反应速率区间的动力学参数进行计算,其温度区间为  $370\sim 470\ ^\circ\text{C}$ ,该区间是挥发分析出及桥键断裂的主要区间,失重率大于  $70\%$ ,是热解反应主要阶段。采用煤热解

过程动力学常用的 Coats and Redfern (CR) 方程<sup>[17]</sup>, 反应级数为 1, 获得不同样品最大质量变化速率阶段的活化能  $E$ 、指前因子  $A$  及相应的线性相关系数  $R^2$ , 结果见表 4。

表 4 白石湖煤及不同密度级组分热解动力学参数

Table 4 Pyrolysis kinetic parameters of BSR and components of BSR at different density grades

样品	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$A/min^{-1}$	$R^2$
BSR	38.51	88.00	0.992
$BS_{<1.3}$	61.30	7 842.49	0.987
$BS_{1.3-1.4}$	42.47	212.79	0.991
$BS_{1.4-1.5}$	32.70	30.63	0.993
$BS_{1.5-1.6}$	35.96	56.99	0.994
$BS_{>1.6}$	43.51	175.30	0.995

从表 4 可知, 随密度级增加, 活化能和指前因子均呈先降低后升高趋势。这与图 5 结果矛盾, 正常情况下密度级越低的轻组分反应速率越快, 应该具有更低的反应活性(活化能)。Hirschfeleder<sup>[18]</sup> 提出, 活化能  $E$  不但与单个键断裂活化能有关, 还与断裂键数目有关。热解过程中高密度级组分键断裂所需的活化能高于低密度级组分, 但高密度级组分热解转化率低, 断裂键数目远小于低密度级组分。活化能由高到底的变化趋势为  $BS_{<1.3} > BS_{1.3-1.4} > BS_{1.4-1.5}$ 。有学者发现同种煤镜质组热解活化能高于惰质组<sup>[19]</sup>, 分选后的惰质组一般具有较低的活化能<sup>[20]</sup>。但白石湖煤高密度级组分  $BS_{1.5-1.6}$  矿物质含量较高(灰分是  $BS_{1.3-1.4}$  的 2 倍), 矿物质分解及其结晶水析出活化能显著大于煤挥发分析出, 增加的单个键能断裂对活化能贡献超过数量的减少, 导致活化能增大, 因此活化能由高到底依次为  $BS_{>1.6} > BS_{1.5-1.6} > BS_{1.4-1.5}$ 。

## 2.4 不同密度级组分格金低温干馏产物分布

格金低温干馏获得的白石湖煤不同密度级组分热解水、热解焦、焦油和热解气产率(干燥无灰基基准)如图 6 所示。可知, 组分  $BS_{<1.3}$ 、 $BS_{1.3-1.4}$ 、 $BS_{1.4-1.5}$ 、 $BS_{1.5-1.6}$  和  $BS_{>1.6}$  的焦油产率分别为 25.25%、15.59%、10.48%、13.00% 和 15.03%, 随密度级增加先降后升。镜质组和壳质组相对较低的  $BS_{>1.6}$ , 焦油产率达 15%, 与  $BS_{1.3-1.4}$  相当, 一方面是由于高密度级矿物中包裹壳质组, 另一方面是高密度级中丰富的铁钙等矿物催化作用有利于焦油的生成。水产率和气体产率增加,  $BS_{>1.6}$  具有最高的水产率, 这是富集的黏土矿物结晶水析出的结果。

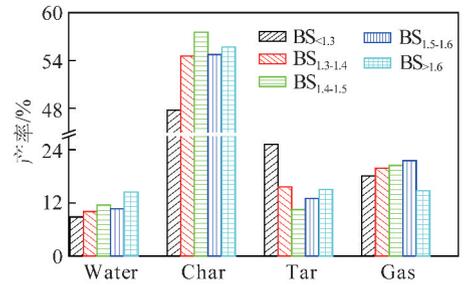


图 6 白石湖煤不同密度级组分格金低温干馏产物产率  
Fig. 6 Low temperature dry distillation products of components of BSR at different density grades by Gray-King

## 3 结 论

1) 白石湖煤浮沉在 1.3 ~ 1.4 和 1.4 ~ 1.5  $g/cm^3$  密度级收率较高。白石湖煤不同密度级组分中氢含量和 H/C 原子比呈先降后增趋势, 氧含量和 O/C 原子比逐渐增加。

2) 红外特征峰分析表明, 白石湖煤及其不同密度级组分具有丰富的—OH 官能团, —OH 官能团较为单一, 主要以羧酸官能团和酚羟基存在, 且在中密度级相对富集。 $BS_{>1.6}$  富集了大量的黏土矿物。

3) 随密度级增加, 白石湖煤不同密度级组分的最大质量变化速率和失重率均逐渐降低; 活化能和指前因子呈先降后升的趋势: 低密度级组分热解单键键能小, 但断裂键数目多, 热解活化能高; 高密度级组分热解结晶水析出和矿物质分解也具有较高的活化能。

4) 随密度级增加, 干燥无灰基焦油产率呈先降后升的趋势,  $BS_{>1.6}$  焦油产率为 15%, 与  $BS_{1.3-1.4}$  相当。

## 参考文献 (References):

- [1] 张守玉, 陈川, 施大钟, 等. 高钠煤燃烧利用现状[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(5): 1-12.  
ZHANG Shouyu, CHEN Chuan, SHI Dazhong, et al. Situation of combustion utilization of high sodium coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(5): 1-12.
- [2] LI J, ZHAUNG X, QUEROL X, et al. High quality of Jurassic coals in the Southern and Eastern Junggar coalfields, Xinjiang, NW China; Geochemical and mineralogical characteristics[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 99: 1-15.
- [3] WANG J, CHEN F, ZHAO B, et al. Volatilisation and transformation behavior of sodium species at high temperature and its influence on ash fusion temperatures[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 155: 209-215.
- [4] YANG Y, LIN X, CCHEN X, et al. The formation of deposits and their evolutionary characteristics during pressurized gasification of Zhundong coal char[J]. Fuel, 2018, 224: 469-480.

- [5] STRUGNELL B, PATRICK J W. Rapid hydrolysis studies on coal and maceral concentrates[J]. *Fuel*, 1996, 75:300-306.
- [6] 赵伟, 张晓欠, 周安宁, 等. 神府煤岩显微组分的浮选分离及富集物的低温热解产物特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(5):527-532.  
ZHAO Wei, ZHANG Xiaoqian, ZHOU Anning, et al. Flotation separation of Shenfu coal macerals and low temperature pyrolysis characteristics of different maceral concentrate [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(5):527-532.
- [7] 朱川, 曲思建, 张凝凝, 等. 新疆白石湖富镜质组高碱煤热解特性[J]. *煤炭学报*, 2017, 42(10):2725-2732.  
ZHU Chuan, QU Sijian, ZHANG Ningning, et al. Pyrolysis characteristics of Xinjiang Baishihu vitrinite-rich coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(10):2725-2732.
- [8] ZHAO Yunpeng, HU Haoquan, JIN Lijun, et al. Pyrolysis behavior of vitrinite and inertinite from Chinese Pingshuo coal by TG-MS and in a fixed bed reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92:780-786.
- [9] 林雄超, 杨远平, 徐荣声, 等. 新疆高碱煤分选组中碱性矿物赋存及差异演化研究[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(02):157-164.  
LIN Xiongchao, YANG Yuanping, XU Rongsheng, et al. Occurrence and transformation behavior of AAEMs in the flotation fraction of a typical Xinjiang coal [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(2):157-164.
- [10] LIU Z, GUO X, SHI Lei, et al. Reaction of volatiles-A crucial step in pyrolysis of coals[J]. *Fuel*, 2015, 154:361-369.
- [11] LEON Roets, CHRISTIEN A Strydom, JOHN R Bunta, et al. The effect of acid washing on the pyrolysis products derived from a vitrinite-rich bituminous coal[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 116:142-151.
- [12] SUN X, WANG G. A study of the kinetic parameters of individual macerals from Upper Permian coals in South China via open-system pyrolysis [J]. *Int. J. Coal Geol.*, 2000, 44:293-303.
- [13] 丁华, 姜英, 李文华. 煤及其显微组分热解特性研究[J]. *煤质技术*, 2009, 156(S1):1-5.  
DING Hua, JIANG Ying, LI Wenhua. Study on pyrolysis characteristics of coal and macerals [J]. *Coal Quality Technology*, 2009, 156(S1):1-5.
- [14] ZHANG S, ZHU F, BAI C, et al. Thermal behavior and kinetics of the pyrolysis of the coal used in the COREX process [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104:660-666.
- [15] 张军, 袁建伟, 徐益谦. 低加热速度下显微组分的热解机理[J]. *燃料化学学报*, 1998, 26(1):46-50.  
ZHANG Jun, YUAN Jianwei, XU Yiqian. Pyrolysis mechanism of macerals at a low heating rate [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1998, 26(1):46-50.
- [16] 赵洪宇. 难选铁矿石促进富油煤热解及铁矿物回收技术研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京), 2016.
- [17] XU Ying, ZHANG Yongfa, ZHANG Guojie, et al. Low temperature pyrolysis distribution and kinetics of Zhaotong lignite [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 114:11-19.
- [18] HIRSCHFELDER J O. Semi-Empirical calculations of activation energies [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1941, 9(8):645-654.
- [19] 赵云鹏. 西部弱还原性煤热解特性研究[D]. 大连:大连理工大学, 2010.
- [20] 孙庆雷, 李文, 李保庆. 神木煤显微组分热解特性和热解动力学[J]. *化工学报*, 2002, 53(11):1122-1127.  
SUN Qinglei, LI Wen, LI Baoqing. Pyrolysis of Shenmu coal macerals and kinetics analysis [J]. *CIESC Journal*, 2002, 53(11):1122-1127.