

# 高碱低阶煤热解及热解半焦研究进展

解 强,梁鼎成,刘金昌

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

**摘要:**我国碱金属、碱土金属(AAEM)含量高的低阶煤储量丰富。高碱含量造成锅炉受热面结渣沾污及气化炉结块腐蚀等难题,低阶煤内水高、氧含量高、挥发分高、发热量低以及易氧化自燃等特性为其储、运、用带来极大的难题。热解可生产优质燃料和高附加值化工原料,也是燃烧、气化、直接液化等过程的起始阶段和/或伴随反应,煤在热解阶段发生的反应、经历的变化,对煤转化利用的效率和清洁程度起重要、甚至决定性作用。笔者对煤热解与热解半焦研究及进展进行综述性评价,着重探讨煤中AAEM对热解过程及半焦的影响。结果表明,热解研究装置模拟的工况与现代煤化工过程中煤热解所处环境相差甚远,半焦样的代表性不强使热解研究成果的指导意义不大;对煤中不同赋存形态AAEM的分离方法有待完善,还需筛选、尝试新的萃取试剂;基本掌握了煤热解过程中AAEM的变迁行为,但尚缺乏控制煤中AAEM危害的有效方法。高碱低阶煤的安全高效洁净转化利用技术仍待突破。

**关键词:**高碱低阶煤;热解;半焦;碱金属及碱土金属

中图分类号:TQ530.2

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)01-0083-07

## Research progress on pyrolysis and pyrolysis of char of low-rank coal with high alkali

XIE Qiang, LIANG Dingcheng, LIU Jinchang

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing, 100083, China)

**Abstract:** Resources of low rank coal with high content of alkali and alkaline earth metals (AAEM) are rich in China. The serious problems, including slag-bonding, staining, erosion and agglomerating in boiler and gasifier, are caused due to high AAEM in coal. Meanwhile, low-rank coal is often characterized by particular features, such as high moisture content, high oxygen content, high volatile content, low calorific value and ease of spontaneous ignition, which bring great difficulties to its storage, transportation and utilization. Pyrolysis can produce high-quality fuel and high value-added chemical raw materials. Besides, pyrolysis can also be considered as the initial stage and/or parallel part of coal combustion, gasification and liquefaction, and the reactions and behaviors in coal pyrolysis play an important and even decisive role in the thermal conversion of low rank coal. In the paper, a critical survey of investigation into coal pyrolysis and characterization of char derived from coal pyrolysis was presented, with emphasis on the influence of AAEM on coal pyrolysis. The results show that the apparatus and equipment used for pyrolysis study in labs and the set of experimental parameters are far from that in the process of modern coal chemical industry, and the representativeness of Semicoke sample is not strong enough to guide the research results of pyrolysis. The occurrence mode and separation method of AAEM in coal need to be improved and new extraction reagents need to be screened and tried. Although the behavior of AAEM in coal pyrolysis is basically grasped, there is not an effective method to reduce the harm of AAEM in coal thermal conversion process. Thus, safe, efficient and clean utilization of high AAEM low rank coal awaits researching and developing further.

**Key words:** low rank coal with high alkali; pyrolysis; char; alkali and alkaline earth metals

收稿日期:2020-01-15;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.20011501

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2009KH10)

作者简介:解 强(1965—),男,安徽淮南人,教授,博士生导师,主要研究方向为煤化学、煤化工。E-mail: dr-xieq@cumt.edu.cn

引用格式:解强,梁鼎成,刘金昌.高碱低阶煤热解及热解半焦研究进展[J].洁净煤技术,2020,26(1):83-89.

XIE Qiang, LIANG Dingcheng, LIU Jinchang. Research progress on pyrolysis and pyrolysis of char of low-rank coal with high alkali [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 83-89.



移动阅读

## 0 引言

高碱煤在世界各地均有分布,如美国、澳大利亚、德国等,在中国主要赋存于新疆准东。新疆准东煤田是我国最大的整装煤田,约占全国煤炭总储量的7%,煤中碱(土)金属(Alkali and alkaline earth metals, AAEMs)含量高,煤种多是挥发分高的低阶烟煤,是优质的动力和化工用煤<sup>[1-2]</sup>。高碱煤燃烧时引起锅炉受热面沾污、结渣,气化时造成反应器结块、腐蚀等问题,给生产运行带来安全隐患。低阶煤具有内水高、氧含量高、挥发分高、碳含量低、发热量低以及易氧化自燃等特性,给其储存、运输、加工、转化、利用带来了极大的难题。高碱煤,尤其是高碱低阶煤的安全高效洁净转化利用技术难题亟待解决。

热解是实现低阶煤高效洁净利用的重要方法。以低阶煤热解为先导的煤炭分级分质梯级利用技术逐渐在我国得到不同程度、不同规模的工业应用。热解既是一项可单独应用的煤转化利用技术,还是燃烧、气化、直接液化等煤化学转化利用过程的起始或伴随反应。通过把热解与燃烧、气化等过程解耦,或将热解与燃烧、气化、活化等过程耦合,可以形成煤转化利用的新工艺,以达到高效洁净转化利用煤炭的目的。与此同时,对热解过程的研究,还是认识煤炭热转化本质与特性的重要途径。因此,低阶煤热解成为过去几十年间煤化学、煤化工领域研究的热点。

目前,煤热解研究的重点仍主要集中在如何提高热解流体产物(焦油、煤气)的数量及质量上,对热解产物中占50%~70%的固态产物(热解半焦)未予以足够重视;热解研究装置模拟工况以及相应的半焦样品制备条件,与现代煤化工过程实际情形相差甚远;对高碱低阶煤中AAEM在煤热解过程中形态变化的连续性认识不清等,导致实验室研究成果对目前我国高碱煤转化利用过程中所遇难题的解决,指导性不强。

本文对煤热解过程的研究现状进行调研,归纳、总结针对热解半焦的研究进展,着重探讨煤中AAEM对热解过程及半焦影响,以期为高碱低阶煤的洁净利用提供理论指导。

## 1 煤热解

作为煤转化利用的重要技术之一,热解在过去100多年得到了广泛、深入研究。煤热解采用了多种仪器和装置,包括固定床反应器,如管式电炉、热

重分析仪TGA<sup>[3]</sup>、热棒反应器('hot-rod' reactor, HRR)<sup>[4]</sup>,升温速率一般低于100 K/s;金属丝网反应器(wire-mesh reactor, WMR)<sup>[3,5]</sup>,升温速率达5 000 K/s;滴管炉反应器(drop-tube furnace, DTF)<sup>[6]</sup>,升温速率在 $10^3 \sim 10^5$  K/s;等离子体反应器(plasma reactor)<sup>[7]</sup>,升温速率介于 $10^4 \sim 10^6$  K/s;居里点反应器(curie-point furnace, CPR)<sup>[8]</sup>,升温速率可达5 000 K/s,且具有抑制热解二次反应的特点<sup>[9]</sup>;以及裂解气相色谱(pyroprobe gas chromatography)<sup>[10]</sup>等。这些装置适用于不同粒度的煤样,可对煤热解过程的气氛、压力、热解温度与升温速率等热工参数等进行控制和调节。

1995年,Azhakesan等<sup>[10]</sup>系统总结了前人对煤热解的研究成果,利用固定床、流化床及气流床反应器进行热解试验,考察反应器类型、升温速率、终温等对热解产品产率和组成的影响,将试验结果与各种文献数据比较<sup>[10]</sup>,得到升温速率对煤热解影响程度最大的共识,并证实快速热解获得的焦油无论是数量还是质量都优于慢速升温热解。Hindmarsh等<sup>[5]</sup>、Cai等<sup>[11]</sup>、Seebauer等<sup>[12]</sup>、Lim等<sup>[4]</sup>、Alonso等<sup>[13]</sup>、Shi等<sup>[14]</sup>分别以美国、英国、澳大利亚、西班牙和中国煤煤样为研究对象,进一步研究升温速率对热解气、液相产物数量的影响,得到的结果相似,即提高升温速率有助于液相产物的增加。Cai等<sup>[11]</sup>、Seebauer等<sup>[12]</sup>、Sathe等<sup>[15]</sup>、Niksa等<sup>[16]</sup>、Reichel等<sup>[17]</sup>研究了压力对热解过程及产物的影响。研究发现,热解时低阶煤对压力的敏感性比烟煤低,加压条件下快速升温不能提高挥发分产率;酸洗脱灰煤样在1 000 °C/s快速升温条件下热解时,压力<0.6 MPa时,随压力的升高,焦油产率急剧下降;压力升至3.6 MPa时,产率不再减少;德国褐煤热解时压力对产物产率的影响不大,热解温度对煤气组成的影响更大<sup>[15-17]</sup>。此外采用各种手段和方法研究煤种、煤岩成分及主要热解工艺参数对煤热解产物分布的影响研究也较多<sup>[18-20]</sup>。

近年来,低阶煤热解研究的重点基本上均为如何控制热解产物分布,尤其是如何提高热解焦油和煤气的数量及质量,而对于占热解产物50%~70%的固态产物(半焦)未予以足够重视。过程强化的驱动使得煤的热解、燃烧及气化由常压块状煤于固定床,发展为细颗粒甚至粉状煤于高温、高压、多相场中进行,如气流床气化、煤粉悬浮燃烧等<sup>[21]</sup>。热解的研究条件与实际工况越接近,研究结果的实际应用价值越大。但目前热解研究采用的仪器或装置多为TGA、管式电炉、WMR、DTF、CPR等,研究装

置模拟的工况,尤其是对热解影响最大的升温速率,一般都是较低或过高,与现代煤化工过程的煤粉在气流床中反应的实际情形不符,现有煤热解研究的成果对实际生产的指导意义不易显现。

## 2 热解半焦

对热解半焦组成结构、性质表征的研究是认识煤炭热转化的本质与特性,也是完善煤转化利用技术的重要途径。

热解是燃烧、气化、直接液化等煤化学转化利用过程的起始和伴随反应<sup>[21-22]</sup>。基于这个认识,通过把热解从燃烧、气化等过程中解耦或将热解与燃烧、气化、活化等技术耦合,可开发多种煤转化利用新工艺,如王勇等<sup>[23]</sup>提出煤热解-半焦气化耦合工艺;Chen等<sup>[24]</sup>提出流化床气化炉和传输床热解器耦合制备富含CH<sub>4</sub>合成气的工艺;潘登峰等<sup>[25]</sup>基于煤热解反应器和循环流化床反应器耦合,构建循环流化床燃烧/气化-煤热解多联供技术;刘源<sup>[26]</sup>将煤热解与半焦活化技术耦合,提出低阶煤制备破碎炭的新工艺;周琦<sup>[27]</sup>提出上部煤分级热解和下部半焦气化耦合的多层流化床低阶煤热解工艺;刘振宇等<sup>[28]</sup>提出基于中低阶煤热解残焦氧热法制备电石、转化为化学品的技术设想。

半焦表面含有很多自由基、活性位和有机官能团,新生半焦的反应性高<sup>[29]</sup>,煤热解半焦的微观结构会强烈影响其燃烧、热解的反应性<sup>[30]</sup>,半焦的表征多采用近现代分析仪器。

煤的热解过程使煤焦内芳香结构解聚和缩合、芳香层片移动和交联等,发生晶体sp<sup>2</sup>杂化碳、孤立sp<sup>2</sup>杂化碳、无定形sp<sup>2</sup>和sp<sup>3</sup>杂化碳之间的相互转化。X射线衍射(XRD)对晶体结构较敏感,用于煤焦微晶结构的表征<sup>[21,31]</sup>;拉曼光谱(Raman)半焦中不同形态的碳能进行较好的区分<sup>[21,31-33]</sup>,采用XRD及Raman表征发现,半焦无定形部分的含量随热解温度的升高逐渐减少,但炭微晶尺寸未发生明显变化。高分辨率固态核磁共振(SSNMR)<sup>[33]</sup>可揭示褐煤慢速热解中官能团变化,热处理促使煤中晶体规则化;傅里叶变换红外光谱(FTIR)<sup>[33]</sup>、扫描电镜(SEM)<sup>[21]</sup>是表征半焦表面化学、微观形貌的常用仪器;NMR-XPS联用技术<sup>[29]</sup>是研究煤焦上有机官能团产生、分布及演化过程的有效手段。采用小角X射线散射<sup>[34]</sup>可精确测量开孔和闭孔,辅以分形维数计算可定量表征孔结构,发现随煤阶的增加,分形维数增加;随热解温度的提高,分形维数增加,且在550~800℃时分形维数降低,800℃后分形维数呈

单调增加的变化趋势。<sup>13</sup>C-NMR<sup>[35]</sup>、氮气吸附和CO<sub>2</sub>吸附<sup>[35]</sup>则分别用于定量研究煤焦的化学结构、表征半焦的孔隙结构<sup>[35]</sup>。

Arenillas等<sup>[36]</sup>采用固定床热解于不同升温速率下制备热解半焦,研究煤阶和试验条件对热解半焦织构、微观形貌及反应性的影响,发现加热速度越快、煤阶越低,半焦的微孔越多<sup>[36]</sup>。Lu等<sup>[37]</sup>将热解和氧化解耦,研究煤热解及燃烧过程中结构的演变,结果表明,随着热解温度的升高和升温速率的降低,煤焦结构变得更为有序<sup>[37]</sup>。Liu等<sup>[38]</sup>研究了热解工况与半焦气化反应性的关系,发现热解时间延长,半焦反应性、半焦初始气化速率降低,但热解时间继续延长,其影响将趋于稳定。

煤的燃烧和气化等过程包含多个步骤,即,有机物脱挥发分、挥发分与反应气体间的均相反应以及半焦与反应气体间的非均相反应。脱挥发分对固体颗粒从喷入到燃尽的全过程都有影响,是一个需要深入理解的重要步骤<sup>[39]</sup>。Yu等<sup>[39]</sup>对细颗粒煤脱挥发分过程中半焦结构形成的研究进行总结。

Roberts等<sup>[18]</sup>研究了热解半焦结构对煤转化过程的影响,并着重讨论了煤岩成分与半焦结构、性能及行为间的关联。Odeh<sup>[19]</sup>采用煤岩学研究热解加热方式和温度对煤物理、化学性质的影响,结果表明,在全反射率与芳环参数、反射率与燃料比、反射率和比表面积、反射率与干燥无灰基碳含量等之间存在确定的关系,反射率可作为煤分析的一个测定指标。Jayaraman等<sup>[20]</sup>发现,煤热解过程中脱挥发分反应造成的粒度及孔结构的变化,极大影响了半焦的气化;煤焦气化不仅受气化温度、半焦生产方法和颗粒尺寸的影响,也受半焦化学及物理组成的影响。Jayaraman等<sup>[20]</sup>总结了煤颗粒尺度在各升温速率下对煤焦产率的影响,得出升温速率提高,煤焦反应性增加。

运用近现代分析仪器可在宏观到微观多尺度把握煤焦的组成结构特性,探索、建立了认识热解过程-煤焦反应性之间关系的方法,已获得很多具有科学意义的研究成果。但热解半焦组成结构特性研究结果的实际意义和应用价值,取决于半焦样品制备时的条件与实际工况的匹配度,而目前热解研究装置的工况与现代煤化工过程的实际情形相差甚远。

## 3 煤中AAEM对热解及热解半焦的影响

对煤中AAEM形态的研究是研究AAEM影响热解及热解半焦组成、结构、性质等的基础。梁鼎成

等<sup>[40]</sup>对煤中 AAEM 的赋存形态及其分离方法进行了总结,发现煤中 AAEM 的种类及其存在形态复杂,传统的逐级萃取法存在缺陷,有必要从筛选萃取试剂和规范操作流程着手进行完善。陈鸿伟等<sup>[41]</sup>、张志远等<sup>[42]</sup>提出,可采用冠醚对不同 AAEM 元素进行分离,但实际操作过程中有很多困难和不足,如,AAEM 的直径较相似,仅靠冠醚空腔大小难以有效分离等,但相比传统的逐级萃取,这是一种革新,对于萃取法的完善任重而道远。

煤中 AAEM 对煤热解有极大的影响。Murakami 等<sup>[43]</sup>考察了金属离子对澳大利亚褐煤热解的影响,发现金属离子种类及负载方式对热解的最大质量变化速率、分解温度等影响程度不同,且负载金属离子改变了半焦的比表面积。Li 等<sup>[44]</sup>发现,澳大利亚褐煤中 AAEM 对热解有催化效应,Na、Ca 的存在改变了半焦与 O<sub>2</sub> 的反应途径;Li 等<sup>[45]</sup>研究表明,维多利亚褐煤具有低灰、AAEM 高分散性的特点,既有羧酸盐形式构成的有机物,也有可溶于水的 NaCl,该煤热解挥发分反应性高,新生半焦易碎。Mochizuki 等<sup>[46]</sup>发现,煤中 B 含量随密度级的增加而增多,固定床热解过程中 B 释放的数量取决于煤种,在 5%~70% 变化;900 °C 热解半焦中有 60%~100% 的 B 是不溶的。

我国在开发高碱的准东煤田后,煤中 AAEM 研究成为热点。徐彦辉等<sup>[1]</sup>、陈媛等<sup>[47]</sup>发现 Na 在准东煤热转化时受热面沾污、结渣和腐蚀现象中的作用;徐彦辉<sup>[1]</sup>、樊文克等<sup>[48]</sup>、刘辉等<sup>[2]</sup>研究表明外源 AAEM 的催化作用;陈鸿伟等<sup>[41]</sup>在总结碱/碱土金属对煤热解过程的影响时,提出了煤中固有 AAEM 可用于催化热解的观点。赵洪宇等<sup>[49]</sup>、熊园斌<sup>[50]</sup>对 Ca 在煤热解、热解产物结构等方面的作用也进行了研究,但其研究目的是为了提焦油数量,改善焦油质量。

AAEM 对热解过程、热解半焦的催化作用得到确认,而且初步掌握了部分碱/碱土金属在煤热解中的行为和催化煤热转化过程的规律,初步明晰了高碱煤热转化装置受热面沾污、结渣和腐蚀的机制。同时,研究煤中 AAEM 常采用的逐级萃取法有待进一步完善,并需筛选、尝试新的萃取溶剂;对煤中 AAEM 的研究还局限在 K、Na、Ca 上,仅对煤样、特征热解温度下制取的少数半焦样中 AAEM 的形态及含量上考察 AAEM 在热解中的变化,对 AAEM 在煤热解过程中形态变化的连续性认知不完整。因此目前的研究成果对我国高碱煤转化利用过程中所遇难题解决的指导性不强。Liang 等<sup>[51]</sup>对传统的逐级

萃取法进行优化,较为准确地分离了高碱低阶煤中不同形态的 AAEM,利用修正的随机孔模型识别量化了不同形态 AAEM 的催化性能,发现水溶型 AAEM 具有较高的含量和良好的催化性能,离子交换型 AAEM 含量较低,但催化效果显著;酸溶型 AAEM 含量高,但催化性能弱,构成不溶型 AAEM 的物质大多性质稳定,其催化性能可忽略不计。

为更好地模拟现代煤化工条件下煤热解或热解阶段工况,Liang 等<sup>[52]</sup>在气流床反应器上(图 1)进行了渐次升温热解试验,采用渐次升高温度的方式进行热解,制取系列热解固体产物。



(a) 实物图

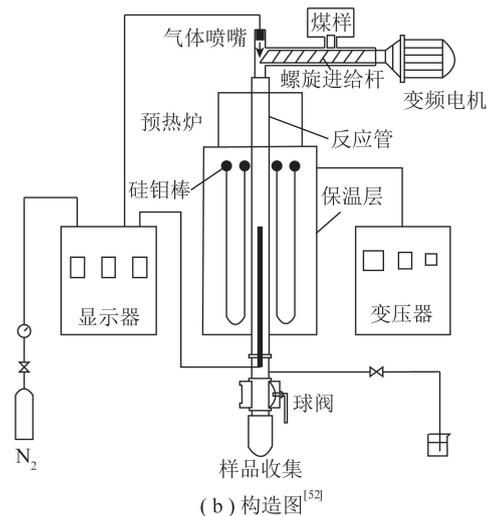
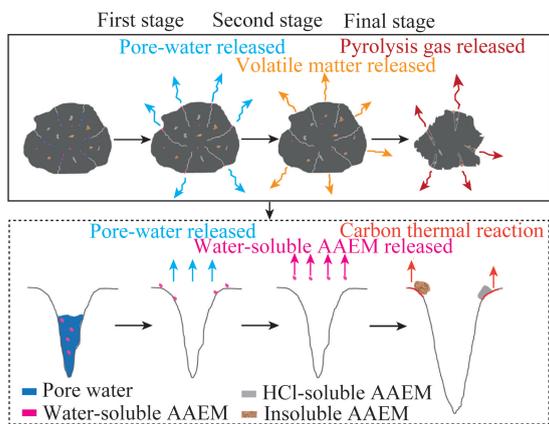
(b) 构造图<sup>[52]</sup>

图 1 高温气流床反应器

Fig.1 High-temperature entrained-flow bed reactor

采用多种近现代分析检测手段对制取的系列热解固体焦样进行表征,系统掌握了高碱低阶煤快速热解过程中 AAEM 形态连续变迁规律和机制,如图 2 所示。

热解初期,水溶型 AAEM 被蒸发的孔隙水带至煤焦的表面,随着温度升高,部分水溶型 AAEM 从煤焦表面释放出;一些分散嵌布的矿物在挥发分和

图2 煤热解过程中 AAEM 的变迁机理<sup>[52]</sup>Fig.2 Schematic of the mechanism of AAEM transformation process during coal pyrolysis<sup>[52]</sup>

热解气体的推动下,通过裂纹和孔洞到达了煤焦表面。炭基质在高温下与 AAEM 发生炭热反应,抑制了 AAEM 的释放,导致 AAEM 在煤焦表面富集。Li-ang 等<sup>[53]</sup>采用该方法深入探究了 AAEM 参与下,高碱低阶煤气流床热解过程中煤焦结构与表面化学的演变规律,发现随着热解温度的升高,煤焦结构中的小环体系(3~5 环)向大环体系( $\geq 6$  环)转变,导致碳的基本晶格单元尺寸增大,煤焦表面的烃基增多,暴露在煤焦表面的含氧官能团减少。但其仅针对一种煤样进行了渐次升温热解试验,结论的普适性还需要更多不同煤种进行验证。针对煤中高碱带来的危害目前可通过混煤、水洗或酸洗等方法进行缓解,但这些方法均存在较大弊端,高碱低阶煤的高效洁净利用还需另辟蹊径。

## 4 结 语

我国碱(土)金属含量高的低阶煤储量丰富。煤热解是燃烧、气化、直接液化等过程的起始阶段或伴随反应,煤在此阶段的质量和能量演变过程,对煤热转化利用的热效率和洁净程度具有决定性影响。

1)针对高碱低阶煤热解过程已经开展了大量工作,取得了丰富的研究成果,但热解研究装置模拟的工况与现代煤化工过程中煤热解所处环境相差甚远,尽管近年来采用气流床反应器以渐次升温方式热解制取的半焦样的代表性有一定改善,但热解研究成果对工业生产的指导作用仍待增。

2)煤中 AAEM 的赋存形态及其分离方法有待完善,需要筛选、尝试新的萃取试剂;热解过程中 AAEM 对半焦组成、结构、性质的影响已得到确认,基本掌握了部分 AAEM 在煤热解中的行为,初步明晰了不同形态 AAEM 产生的作用,但尚未开发出高

碱低阶煤热转化过程中 AAEM 危害控制的有效方法。

## 参考文献 (References):

- [1] 徐彦辉. 准东煤热解过程中无机钠的转化及对热解产物的影响[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.  
XU Yanhui. The transformation of inorganic sodium and its effect on the products during the pyrolysis of Zhundong coal[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [2] 刘辉,赵登,姜雷霄,等. 羧酸钠对准东煤热解过程的影响[J]. 化工学报,2016,67(11):4795-4801.  
LIU Hui, ZHAO Deng, JIANG Leixiao, et al. Effect of sodium carboxylate on pyrolysis of Zhundong coal (H-form coal) [J]. CIESC Journal, 2016, 67(11): 4795-4801.
- [3] SUGAWARA K, TOZUKA Y, SUGAWARA T, et al. Effect of heating rate and temperature on pyrolysis desulfurization of a bituminous coal[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 37(1): 73-85.
- [4] LIM J, CHATZAKIS I N, MEGARITIS A, et al. Gasification and char combustion reactivities of Daw Mill coal in wire-mesh and 'hot-rod' reactors[J]. Fuel, 1997, 76(13): 1327-1335.
- [5] HINDMARSH C J, THOMAS K M, WANG W X, et al. A comparison of the pyrolysis of coal in wire-mesh and entrained-flow reactors[J]. Fuel, 1995, 74(8): 1185-1190.
- [6] PANAGIOTOU T, LEVENDIS Y. A study on the combustion characteristics of PVC, poly(styrene), poly(ethylene), and poly(propylene) particles under high heating rates[J]. Combustion and Flame, 1994, 99(1): 53-62.
- [7] YAN B, CAO C, CHENG Y, et al. Experimental investigation on coal devolatilization at high temperatures with different heating rates[J]. Fuel, 2014, 117: 1215-1222.
- [8] CALNE M, WANZL W. Pyrolysis of a Turkish lignite at high heating rates[J]. Fuel, 1994, 73(1): 137-138.
- [9] JAMIL K, HAYASHI J, LI C. Pyrolysis of a victorian brown coal and gasification of nascent char in CO<sub>2</sub> atmosphere in a wire-mesh reactor[J]. Fuel, 2004, 83(7/8): 833-843.
- [10] AZHAKESAN M, BARTLE K D, MURDOCH P L, et al. Rapid pyrolysis as a method of characterizing coals for combustion[J]. Fuel, 1991, 70(3): 322-328.
- [11] CAI H Y, GÜELL A J, CHATZAKIS I N, et al. Combustion reactivity and morphological change in coal chars: Effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure[J]. Fuel, 1996, 75(1): 15-24.
- [12] SEEBAUER V, PETEK J, STAUDINGER G. Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis[J]. Fuel, 1997, 76(13): 1277-1282.
- [13] ALONSO M J G, BORREGO A G, ALVAREZ D, et al. Pyrolysis behaviour of pulverised coals at different temperatures[J]. Fuel, 1999, 78(13): 1501-1513.
- [14] SHI L, WANG X, ZHANG S, et al. A new in-situ pyrolytic time-of-flight mass spectrometer instrument for study on coal pyrolysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 117: 347-353.

- [15] SATHE C, HAYASHI J, LI C, et al. Release of alkali and alkaline earth metallic species during rapid pyrolysis of a Victorian brown coal at elevated pressures [J]. *Fuel*, 2003, 82 (12): 1491-1497.
- [16] NIKSA S, LIU G, HURT R H. Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part I. Devolatilization and char oxidation[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29(5): 425-477.
- [17] REICHEL D, SIEGL S, NEUBERT C, et al. Determination of pyrolysis behavior of brown coal in a pressurized drop tube reactor [J]. *Fuel*, 2015, 158: 983-998.
- [18] ROBERTS M J, EVERSON R C, NEOMAGUS H W J P, et al. Influence of maceral composition on the structure, properties and behaviour of chars derived from South African coals [J]. *Fuel*, 2015, 142: 9-20.
- [19] ODEH A O. Exploring the potential of petrographics in understanding coal pyrolysis [J]. *Energy*, 2015, 87: 555-565.
- [20] JAYARAMAN K, GOKALP I, BONIFACI E, et al. Kinetics of steam and CO<sub>2</sub> gasification of high ash coal - char produced under various heating rates [J]. *Fuel*, 2015, 154: 370-379.
- [21] 解强, 梁鼎成, 田萌, 等. 升温速率对神木煤热解半焦结构性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(7): 798-805.
- XIE Qiang, LIANG Dingcheng, TIAN Meng, et al. Influence of heating rate on structure of chars derived from pyrolysis of Shenmu coal [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(7): 798-805.
- [22] 张盛诚, 何榕. 含孔隙结构变化的煤热解模型 [J]. *中国电机工程学报*, 2017, 37(1): 181-193.
- ZHANG Shengcheng, HE Rong. Coal pyrolysis model with pore structure evolution [J]. *Proceeding of the CSEE*, 2017, 37(1): 181-193.
- [23] 王勇. 一种低变质烟煤热解-半焦气化特性研究 [D]. 西安: 西北大学, 2013.
- WANG Yong. Study on pyrolysis-char gasification characteristics of a low-rank bituminous coal [J]. Xi'an: Xibei University, 2013.
- [24] CHEN Z, LAI D, BAI L, et al. Methane-rich syngas production in an integrated fluidized bed by coupling pyrolysis and gasification of low-rank coal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 140: 88-95.
- [25] 潘登峰, 曲旋, 张荣, 等. 固体热载体煤热解过程中硫的迁移特性 [J]. *煤炭转化*, 2016, 39(3): 29-33.
- PAN Dengfeng, QU Xuan, ZHANG Rong, et al. Characteristics of sulfur transformation in coal pyrolysis with solid heat carrier [J]. *Coal Conversion*, 2016, 39(3): 29-33.
- [26] 刘源, 贺新福, 张亚刚, 等. 神府煤热解-活化耦合反应产物特性及机制研究 [J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(2): 146-153.
- LIU Yuan, HE Xinfu, ZHANG Yagang, et al. Mechanism and product characteristics of pyrolysis-activation coupling reaction of Shenfu coal [J]. 2016, 44(2): 146-153.
- [27] 周琦. 多层流化床低阶煤分级热解提高焦油品质研究 [J]. *煤炭科学技术*, 2016, 44(3): 169-176.
- ZHOU Qi. Study on improving tar quality from staged pyrolysis of low rank coal in multistage fluidized bed [J]. *Coal Science and Technology*, 2016, 44(3): 169-176.
- [28] 刘振宇, 刘清雅. 煤分级转化残焦制备电石的低能耗新技术原理研究报告 [J]. *科技创新导报*, 2016(6): 161.
- LIU Zhenyu, LIU Qingya. Preparation of calcium carbide using the pyrolysis derived coke [J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2016(6): 161.
- [29] LIU J, MA Y, LUO L, et al. Pyrolysis of superfine pulverized coal. Part 4. Evolution of functionalities in chars [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 134: 32-46.
- [30] 梁鼎成, 解强, 党钾涛, 等. 不同煤阶煤中温热解半焦微观结构及形貌研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2016, 45(4): 799-806.
- LIANG Dingcheng, XIE Qiang, DANG Jiatao, et al. Microcrystalline structure and morphology of chars derived from medium-temperature pyrolysis of coals with different metamorphisms [J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2016, 45(4): 799-806.
- [31] 刘冬冬, 高继慧, 吴少华, 等. 热解过程煤焦微观结构变化的 XRD 和 Raman 表征 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(7): 39-45.
- LIU Dongdong, GAO Jihui, WU Shaohua, et al. XRD and Raman characterization of microstructure changes of char during pyrolysis [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(7): 39-45.
- [32] LI X, HAYASHI J, LI C. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal [J]. *Fuel*, 2006, 85(12/13): 1700-1707.
- [33] LIN X, WANG C, IDETA K, et al. Insights into the functional group transformation of a Chinese brown coal during slow pyrolysis by combining various experiments [J]. *Fuel*, 2014, 118: 257-264.
- [34] LUO L, LIU J, ZHANG Y, et al. Application of small angle X-ray scattering in evaluation of pore structure of superfine pulverized coal/char [J]. *Fuel*, 2016, 185: 190-198.
- [35] QIAN L, ZHAO Y, SUN S, et al. Chemical/physical properties of char during devolatilization in inert and reducing conditions [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 118: 327-334.
- [36] ARENILLAS A, RUBIERA F, PARRA J B, et al. Influence of char structure on reactivity and nitric oxide emissions [J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, 77/78: 103-109.
- [37] LU L, KONG C, SAHAJWALLA V, et al. Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity [J]. *Fuel*, 2002, 81(9): 1215-1225.
- [38] LIU H, KANEKO M, LUO C, et al. Effect of pyrolysis time on the gasification reactivity of char with CO<sub>2</sub> at elevated temperatures [J]. *Fuel*, 2004, 83(7/8): 1055-1061.
- [39] YU J, LUCAS J A, WALL T F. Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007, 33(2): 135-170.
- [40] 梁鼎成, 解强. 煤中碱(土)金属形态在煤转化过程中的作用及不同形态间转化的研究进展 [J]. *化工进展*, 2018, 37(7): 2577-2587.

- LIANG Dingcheng, XIE Qiang. Occurrence, roles in coal conversion processes, and transformation of alkali/alkaline earth metals in coal: A review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(7): 2577-2587.
- [41] 陈鸿伟, 张志远, 翟建军, 等. 碱/碱土金属对煤热解影响的研究进展[J]. 热力发电, 2017, 46(1): 1-6.
- CHEN Hongwei, ZHANG Zhiyuan, ZHAI Jianjun, et al. Effects of alkali/alkaline earth metals on coal pyrolysis: Research progress[J]. Thermal Power Generation, 2017, 46(1): 1-6.
- [42] 张志远, 陈鸿伟, 于海龙, 等. 冠醚对淮东煤水洗液中碱/碱土金属离子萃取动力学[J]. 煤炭学报, 2017, 42(3): 768-774.
- 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.
- [43] MURAKAMI K, SHIRATO H, OZAKI J, et al. Effects of metal ions on the thermal decomposition of brown coal[J]. Fuel Processing Technology, 1996, 46(3): 183-194.
- [44] LI X, HAYASHI J, LI C. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VII. Raman spectroscopic study on the changes in char structure during the catalytic gasification in air[J]. Fuel, 2006, 85(10/11): 1509-1517.
- [45] LI C. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal[J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1664-1683.
- [46] MOCHIZUKI Y, TSUBOUCHI N, SUGAWARA K. Behavior of boron release and change in the occurrence mode of boron during fixed-bed pyrolysis of coals[J]. Fuel, 2014, 130: 54-59.
- [47] 陈媛, 许杨, 盛昌栋. 淮东煤热解、燃烧和气化过程中 Na 的行为及高岭土的捕获作用[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(16): 4396-4401.
- CHEN Yuan, XU Yang, SHENG Changdong. Behavior of Na and its capture by adding kaolin during devolatilization, combustion and gasification of Zhundong coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(16): 4396-4401.
- [48] 樊文克, 崔童敏, 李宏俊, 等. 碱金属碱土金属对神府煤焦气化活性的影响[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(8): 897-903.
- FAN Wenke, CUI Tongmin, LI Hongjun, et al. Effect of AAEM on gasification reactivity of Shenfu char[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(8): 897-903.
- [49] 赵洪宇, 李玉环, 舒元锋, 等. CaO 对褐煤和无烟煤热解产物分布及煤焦结构的影响[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(3): 177-183.
- ZHAO Hongyu, LI Yuhuan, SHU Yuanfeng, et al. Effect of calcium oxide on pyrolysis products distribution and char structure of lignite and anthracite[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(3): 177-183.
- [50] 熊园斌. 钙基矿物质影响煤热解特性的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- XIONG Yuanbin. Experiments on the influence of calcium-based mineral matter on coal pyrolysis behaviors[J]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [51] LIANG D, XIE Q, ZHOU H, et al. Catalytic effect of alkali and alkaline earth metals in different occurrence modes in Zhundong coals[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2018, 13(3): 2190.
- [52] LIANG D, XIE Q, WEI Z, et al. Transformation of alkali and alkaline earth metals in Zhundong coal during pyrolysis in an entrained flow bed reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 140: 104661.
- [53] LIANG D, XIE Q, WAN C, et al. Evolution of structural and surface chemistry during pyrolysis of Zhundong coal in an entrained-flow bed reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 140: 331-338.