

# 褐煤与稻壳共热解过程中氢的迁移及分布特征研究

何培红<sup>1</sup>, 黄 胜<sup>2</sup>, 吴幼青<sup>2</sup>, 吴诗勇<sup>2</sup>

(1. 国电长源湖北生物质气化科技有限公司, 湖北 荆门 448000; 2. 华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200037)

**摘要:**为考察外加富氢物质对低阶煤热解焦油产率及质量的影响规律, 阐明低阶煤与外加富氢物质共热解作用机理, 以锡林浩特褐煤(XL)和稻壳(DK)为原料, 在铝甑干馏炉中进行低温共热解, 通过比较单独热解与共热解产物产率及氢分布的实际值与理论值, 研究锡林浩特煤与稻壳共热解过程中氢的迁移及分布特征。结果表明: 锡林浩特煤与稻壳共热解过程中发生了协同作用, 稻壳木质素中的甲氧基与锡林浩特煤热解产生的自由基结合, 使焦油中含甲氧基的酚类物质增多。锡林浩特煤与稻壳共热解对水和气体产物的形成存在正协同作用, 与理论值相比, 转移到水和气体产物中的氢分别增加了 1.22%~3.33% 和 1.16%~2.39%; 而转移到焦油中的氢降低了 1.00%~3.53%。稻壳中碱金属及碱土金属元素(AAEMs)不仅加剧稻壳中焦油的二次裂解, 也促进锡林浩特煤中焦油的二次裂解, 导致气体中 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃产率增加, 使氢从焦油中转移到气体产物中。

**关键词:**褐煤; 稻壳; 共热解; 氢分布; 焦油

中图分类号: TQ53

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)03-0159-07

## Study on hydrogen migration and distribution during co-pyrolysis of lignite and rice husk

HE Peihong<sup>1</sup>, HUANG Sheng<sup>2</sup>, WU Youqing<sup>2</sup>, WU Shiyong<sup>2</sup>

(1. Guodian Changyuan Hubei Biomass Gasification Technology Co., Ltd., Jingmen 448000, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200037, China)

**Abstract:** In order to clarify the effect of hydrogen-rich material on the yield and quality of tar from low rank coal pyrolysis and to elucidate the interaction mechanism during co-pyrolysis of low rank coal and hydrogen-rich material, Xilinhot lignite(XL) and rice husk(DK) were used as raw materials for low-temperature co-pyrolysis in an aluminium retort in this study. Hydrogen migration and distribution during co-pyrolysis of XL and DK were studied by comparing the experimental and theoretical values of yield of individual pyrolysis and co-pyrolysis products and the hydrogen content in pyrolysis products. Results show that there is a synergistic effect between XL and DK in co-pyrolysis process, the methoxy groups of lignin in DK combine with the free radicals released from XL, which increases the contents of phenolics containing with methoxy groups in co-pyrolysis tar. The co-pyrolysis of XL and DK has a positive synergistic effect on the formation of water and gaseous products. Compared with theoretical value, the hydrogen contents transferred to water and gaseous products increase 1.22%~3.33% and 1.16%~2.39%, respectively. While the hydrogen content transferred to tar decreases 1.00%~3.53%. AAEMs in DK not only intensify the secondary cracking of tar from DK, but also promote the secondary cracking of tar from XL, leading to the increase of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbon yield in gaseous products and the transfer of hydrogen from tar to gas.

**Key words:** lignite; rice husk; co-pyrolysis; hydrogen distribution; tar

## 0 引 言

因反应条件温和且可得到高附加值煤焦油等优

点, 低阶煤低温热解技术被认为是低阶煤高效利用的有效途径之一<sup>[1-2]</sup>。由于低阶煤的氢含量较低, 现有热解工艺普遍存在焦油产率低、质量差等问

收稿日期: 2020-12-12; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20121202

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21506060)

作者简介: 何培红(1965—), 男, 湖北仙桃人, 高级工程师, 研究方向为生物质气化。E-mail: 12060395@chnenergy.com.cn。

通讯作者: 黄胜, 副教授, 博士, 研究方向为能源清洁高效转化。E-mail: huangsheng@ecust.edu.cn

引用格式: 何培红, 黄胜, 吴幼青, 等. 褐煤与稻壳共热解过程中氢的迁移及分布特征研究[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 159-165.

HE Peihong, HUANG Sheng, WU Youqing, et al. Study on hydrogen migration and distribution during co-pyrolysis of lignite and rice husk[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 159-165.



移动阅读

题<sup>[3]</sup>,向煤中添加氢含量相对较高的富氢含碳物质进行共热解有望提高焦油产率、改善焦油品质<sup>[4-5]</sup>。

生物质氢含量普遍比煤高,且我国生物质资源丰富。因此,将生物质作为富氢含碳物质与低阶煤进行共热解,以期得到比单独热解更多的液体和气体产物。如杜杨等<sup>[6]</sup>在管式炉中于 600~1 000 ℃条件下对锡林郭勒盟褐煤和松木屑进行了单独热解和共热解试验。结果表明,松木屑的添加可以促进褐煤的热解,当松木屑的添加比例为 30%时,褐煤与生物质间的协同作用最明显。Park 等<sup>[7]</sup>将次烟煤和锯末在固定床反应器中于 600 ℃下共热解,锯末的供氢作用与锯末灰中无机物的催化作用使得半焦产率低于理论值,当木屑比例为 60%时,两者的协同作用达到最大。Zhang 等<sup>[8]</sup>利用自由落下反应床于 500~700 ℃条件下对大雁褐煤和豆科秸秆进行共热解,发现共热解气体中存在单独热解气中不含有的物质,且液体产物产率高于理论值,说明共热解过程中生物质发挥了供氢作用。Guo 等<sup>[9]</sup>以循环流化床锅炉灰分作为固体热载体,在 480~600 ℃对次烟煤和玉米秸秆进行共热解。与理论值相比,共热解过程中轻质油和水的产率均有所增加。这可能

是因为玉米秸秆提供了氢自由基来稳定煤裂解产生的大分子自由基。前人主要对低阶煤与生物质共热解过程中的产物分布特征及协同作用进行了研究。

煤热解过程可看作是氢的再分配过程,低阶煤热解产物的分布及性质与热解过程中氢迁移路径及其在产物中分布密切相关<sup>[10]</sup>。但鲜见低阶煤单独热解及与富氢含碳物质共热解过程中氢迁移路径及其在产物中分布特征相关研究。因此,研究煤与生物质共热解过程中氢迁移及分布特征有利于深入认识共热解过程中低阶煤与生物质相互作用机理。

本文将锡林浩特褐煤(XL)与稻壳(DK)共热解,通过比较单独热解与共热解产物产率及氢分布的实际值与理论值,研究锡林浩特褐煤与稻壳共热解过程中氢的迁移路径,探究煤与生物质潜在的协同作用机制。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

锡林浩特煤取自内蒙古锡林浩特,稻壳取自江苏高邮。将原料粉碎至粒径小于 0.15 mm,80 ℃真空干燥 48 h。其工业分析和元素分析见表 1。

表 1 锡林浩特煤和稻壳的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of Xilinhot lignite and rice husk

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$FC_{ad}$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$S_{t,d}$	$O_{daf}^a$
锡林浩特煤	1.65	11.19	43.92	36.69	71.13	4.16	1.16	0.46	23.10
稻壳	1.57	13.16	68.32	5.13	48.27	6.14	0.77	0.04	38.88

注:a由差减法获得。

### 1.2 共热解试验

将锡林浩特煤与稻壳粉末按不同比例混合,稻壳在混合物中干燥无灰基质量分数为 5%~30%。为方便起见,将各配比锡林浩特煤/稻壳混合物记为  $X_{(100-x)}D_x$ ( $x$  为稻壳所占比例,%,daf)。

取约 15 g 原料放入铝甑,密封铝甑盖。连接导出管,将铝甑放入铝甑干馏炉中,连接好用以收液体产物(焦油和水)的锥形瓶和已抽真空用以收气体产物的气袋。锥形瓶放入冰水混合物中。以 5 ℃/min 升温速率升至 550 ℃并保持 20 min。程序结束后,立即取出铝甑;冷却至室温后称锥形瓶增重,并将铝甑中的固体残渣称重。

### 1.3 分析测试

用德国 Elementar 元素分析仪对锡林浩特煤、稻壳、半焦及焦油进行元素分析;原料的热失重特性采用法国 SETARAM 公司 TG-DTA/DSC 热综合分析

仪分析;气体产物中各组分体积分数采用温岭市福立分析仪器有限公司 GC9790 II 型气相色谱仪测定;各热解焦油中的正己烷可溶物所含组分及相对含量采用美国 Agilent 公司 6890-5973N 型气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)分析。

### 1.4 热解产物中氢含量计算

热解产物中氢含量有 2 种表示方式,一种以产物为基准(记为 HP),其试验值记为 HP-E,理论值记为 HP-T。计算方法: $H_2O$  中氢含量为常数;焦油和半焦中 HP-E 通过元素分析仪得到;气体产物中 HP-E 通过 GC 检测后计算得到;理论值 HP-T 由加权法计算。另一种氢含量表示方式以干燥无灰基原料总质量为基准(记为 HF),其试验值记为 HF-E,理论值记为 HF-T。计算方式为:将各热解产物的实际产率与产物中 HP-E 相乘;理论值 HF-T 由加权法计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料性质

稻壳的挥发分(68.32%)高于锡林浩特煤(43.92%)。锡林浩特煤中碳含量为71.13%,稻壳中碳含量仅为48.27%。但稻壳中氧含量高达38.88%,远高于锡林浩特煤(23.10%),这是因为稻壳中含有大量的醚键作为桥键将稻壳中纤维素、半纤维素和木质素连接在一起。稻壳的氢含量高于锡林浩特煤,这是由于稻壳中含有大量的酚羟基和醇羟基等官能团。

锡林浩特煤和稻壳的热失重曲线如图1所示。稻壳的TG曲线在200~380℃迅速下降了68.44%,这是由于半纤维素中的 $\beta$ -1,4-联D-甘露糖和D-葡萄糖键以及纤维素中的 $\beta$ -1,4-糖苷键的大量断裂<sup>[11]</sup>,而稻壳中木质素的热解温度范围则较宽,在150~600℃下均有失重<sup>[12-13]</sup>。锡林浩特煤的热裂解反应主要发生在350~550℃,最大质量变化速率出现在422℃。稻壳中木质素的热裂解温度范围涵盖了锡林浩特煤的热裂解温度。因此,共热解过程中,稻壳的木质素可能与锡林浩特煤发生相互作用<sup>[14-15]</sup>。

### 2.2 热解产物分布

单独热解和共热解产物产率的试验值和理论值如图2所示(daf)。锡林浩特煤单独热解产物中,半焦占绝大部分(67.68%),水和焦油分别只占9.40%和5.81%。稻壳单独热解产物中,半焦和水产率均在28%左右,气体和焦油产率均在22%左右。稻壳

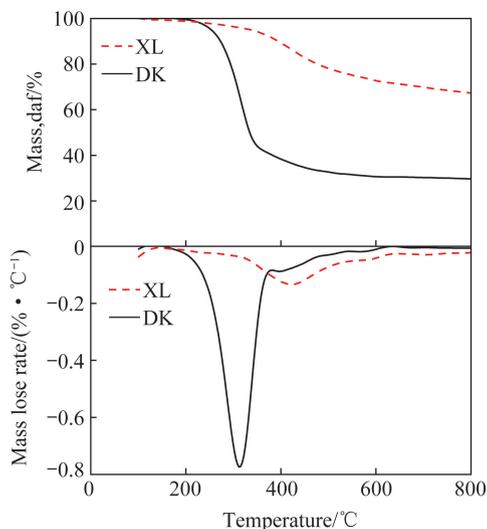


图1 锡林浩特煤和稻壳的热失重曲线

Fig.1 TG and DTG curves of Xilinhot lignite and rice husk  
热解焦油产率约为锡林浩特煤热解焦油产率4倍,水产率为锡林浩特煤的3倍左右。对于锡林浩特煤/稻壳共热解,随着稻壳比例从5%提高到30%,只有半焦产率由65.85%降低至55.47%,其他3种产物产率均有所提高:水产率由11.07%大幅提高到16.75%;焦油收率从5.84%提高到8.55%;气产率由17.25%提高到19.23%。这是由于稻壳的挥发分较高,其他学者也得出了类似的结论<sup>[9,16]</sup>。图2显示共热解半焦的产率与理论值基本相等,气产率的试验值稍高于理论值;但水产率(11.07%~16.75%)明显高于理论值(10.34%~15.06%);而焦油产率(5.84%~8.55%)明显低于其理论值(6.59%~10.55%)。

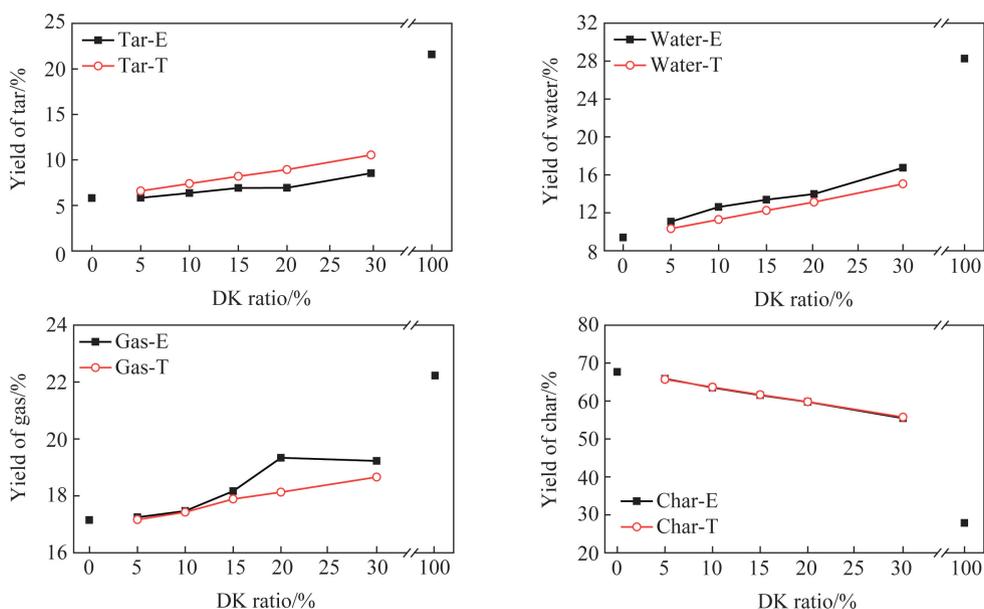


图2 热解产物分布

Fig.2 Pyrolysis products distributions

## 2.3 热解产物的氢含量 HP

单独热解和共热解产物氢含量的试验值 HP-E 与理论值 HP-T 如图 3 所示 (daf)。由于热解水的 HP-E 恒为 11.11%，图 3 只列出其他 3 种产物中 HP-E 与 HP-T。

### 2.3.1 焦油的氢含量

由图 3 可知，锡林浩特煤热解焦油的 HP-E (8.56%) 高于稻壳热解焦油的 HP-E (8.00%)。

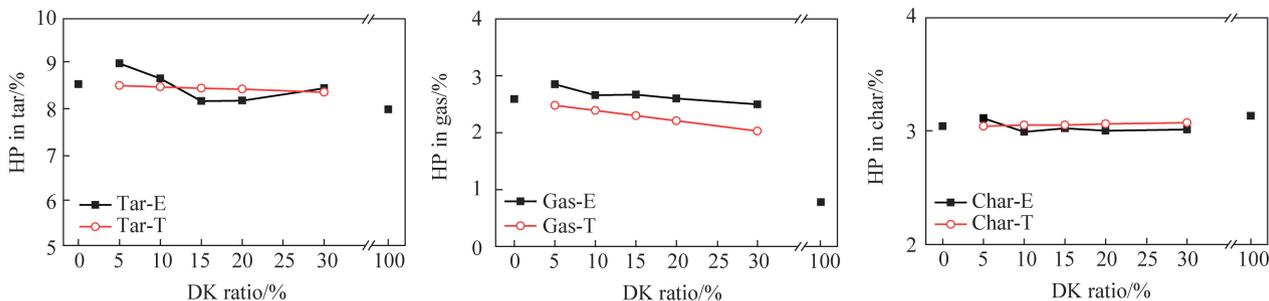


图3 热解产物中氢含量 HP 的试验值与理论值

Fig.3 Experimental and theoretical values of HP

表2 焦油中正己烷可溶物中各组分相对含量

Table 2 Components in nHS of tars detected by GC/MS

组分	质量分数/%			
	XL-nHS-E	DK-nHS-E	X <sub>70</sub> D <sub>30</sub> -nHS-E	X <sub>70</sub> D <sub>30</sub> -nHS-T
脂肪类	33.05	11.47	22.51	26.58
单环芳烃类	6.29	0	3.32	4.40
多环芳烃类	29.53	0	6.09	20.67
甲氧基酚类	0	47.09	34.47	14.13
简单酚类	22.49	15.21	18.48	20.31
其他含氧类	2.68	22.59	12.07	8.65
其他	5.96	3.63	3.08	5.26

将焦油中正己烷可溶物中组分分为 7 类:脂肪类、单环芳烃类、多环芳烃类、酚环上连接甲氧基的甲氧基酚类、酚环上未连接甲氧基的简单酚类、呋喃等其他含氧类及含杂原子的其他类。锡林浩特煤、稻壳单独热解焦油的正己烷可溶物组分差异较大:XL-nHS 中主要成分为脂肪烃类 (33.05%), 其次为多环芳烃 (29.53%) 和简单酚类 (22.49%), 不存在甲氧基酚类; 而 DK-nHS 中甲氧基酚类占主导地位 (47.09%), 其次是其他含氧类 (22.59%) 和脂肪族烃 (11.47%), 单环芳烃和多环芳烃含量极低。X<sub>70</sub>D<sub>30</sub>-nHS 中, 酚类为主要组分, 其中简单酚类占 18.48%, 甲氧基酚类占 34.47%; 脂肪族的相对含量为 22.51%。通过比较 X<sub>70</sub>D<sub>30</sub>-nHS-E 和 X<sub>70</sub>D<sub>30</sub>-nHS-T 中各组分含量, 可以看出多环芳烃含量的试验值明显低于理论值, 这说明共热解焦油的芳香度

随着稻壳比例的增加, 焦油的 HP-E 先降低后变化不大。当稻壳比例为 5% 时, 焦油的 HP-E 明显比 HP-T 高; 当稻壳比例为 10%~30% 时, 焦油的 HP-E 与 HP-T 差别不大。将锡林浩特煤、稻壳单独热解和 X<sub>70</sub>D<sub>30</sub> 共热解的焦油在正己烷中溶解, 得到正己烷可溶物 (分别记为 XL-nHS, DK-nHS 和 X<sub>70</sub>D<sub>30</sub>-nHS) 用 GC/MS 检测其组成, 结果见表 2。

较低。此外, 甲氧基酚类含量的试验值高于理论值, 这可能是因为热解过程中, 稻壳中木质素所含大量甲氧基与锡林浩特煤热解产生的自由基反应生成焦油。这与图 1 中稻壳中木质素与锡林浩特煤热解温度范围重叠所推断的稻壳中木质素与锡林浩特煤在共热解过程中存在协同作用说法一致。

### 2.3.2 气体产物的氢含量

由图 3 可知, 锡林浩特煤热解的气体产物 HP-E 为 2.59%, 稻壳热解气体产物的 HP-E 仅为 0.78%。随着稻壳比例的增加, 锡林浩特煤/稻壳共热解气体产物的 HP-E 逐渐降低, 但均明显高于 HP-T。

单独热解和共热解气体产物中各组分产率见表 3 (E 为试验值, T 为理论值)。可知单独热解和共热解气体产物中的主要成分均是 CO<sub>2</sub> 和 CO, 其中 CO<sub>2</sub> 产率最高为 12.85%~14.37%, CO 产率在 2.54%~3.16%。含氢气体 (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃类) 产率均较低, 其中, CH<sub>4</sub> 产率相对较高, 但产率仅为 1.25%~1.33%。

除 CO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃类外, 其余气体组分产率的试验值与理论值基本相当。稻壳比例低于 20% 时, CO<sub>2</sub> 产率低于理论值; 稻壳比例大于 20% 时, CO<sub>2</sub> 产率高于理论值。这可能是由锡林浩特煤和稻壳大分子结构中丰富的含氧官能团低温交联所致<sup>[17]</sup>。随着稻壳比例的增加, CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 产率也表现出类似趋势。此外, 虽然 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烃产率较低, 但试验值均高于理论值。这可能是由于一方面, 稻壳热解产生的

氢自由基或甲基自由基可与锡林浩特煤热解产生的羟基自由基、甲基自由基和乙基自由基等结合生成

更多的水和  $C_1 \sim C_4$  烃类;另一方面,稻壳中 AAEMs 可能使焦油发生了二次裂解<sup>[18]</sup>。

表3 热解气体产物中各组分产率

Table 3 Yields of each component in pyrolysis gaseous products

DK 比例(daf)	H <sub>2</sub> 产率		CO产率		CH <sub>4</sub> 产率		CO <sub>2</sub> 产率		C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub> 产率	
	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T
	0	0.085	—	2.53	—	1.33	—	13.03	—	0.14
5	0.079	0.081	2.54	2.71	1.28	1.29	12.85	13.15	0.51	0.15
10	0.070	0.077	2.58	2.89	1.20	1.24	13.10	13.27	0.51	0.16
15	0.073	0.074	2.85	3.08	1.26	1.19	13.47	13.39	0.53	0.16
20	0.075	0.070	3.16	3.24	1.32	1.15	14.25	13.50	0.55	0.17
30	0.071	0.063	3.01	3.61	1.25	1.06	14.37	13.74	0.53	0.19
100	0.011	—	6.13	—	0.43	—	15.40	—	0.30	—

### 2.3.3 半焦的氢含量

由图3可知,锡林浩特煤、稻壳单独热解与共热解半焦的 HP-E 与 HP-T 相差甚微。半焦的元素分析见表4,与表1相比,半焦中氢和氧元素(尤其是氧元素)含量明显降低,碳元素含量明显增加。这是由热解过程中分子结构芳构化和芳香结构的缩聚脱氢反应所致。此外,与单独热解半焦相比,共热解半焦中 C/H 原子比较高,这可能是由于共热解过程中有较多的中间相自由基因缺少氢自由基而相互结合或与较大的自由基结合形成半焦,同时,大分子结构的缩合使得氢以水分子或 H<sub>2</sub> 形式转移到水或气体中。

表4 半焦的元素分析

Table 4 Ultimate analysis of chars

DK 比例(daf)/ %	$w(C_{daf})/$ %	$w(H_{daf})/$ %	$w(O_{daf}^a)/$ %	C/H atomic ratio
	0	91.22	3.04	3.73
5	90.20	3.11	4.72	2.42
10	91.17	3.00	3.82	2.53
15	91.35	3.02	3.58	2.52
20	91.09	3.00	3.99	2.53
30	90.91	3.01	4.10	2.52
100	92.96	3.13	2.40	2.47

### 2.4 热解产物中氢含量 HF

各热解产物中的氢占干燥无灰基原料总质量的比例(各热解产物产率与其 HP 的乘积)如图4所示。

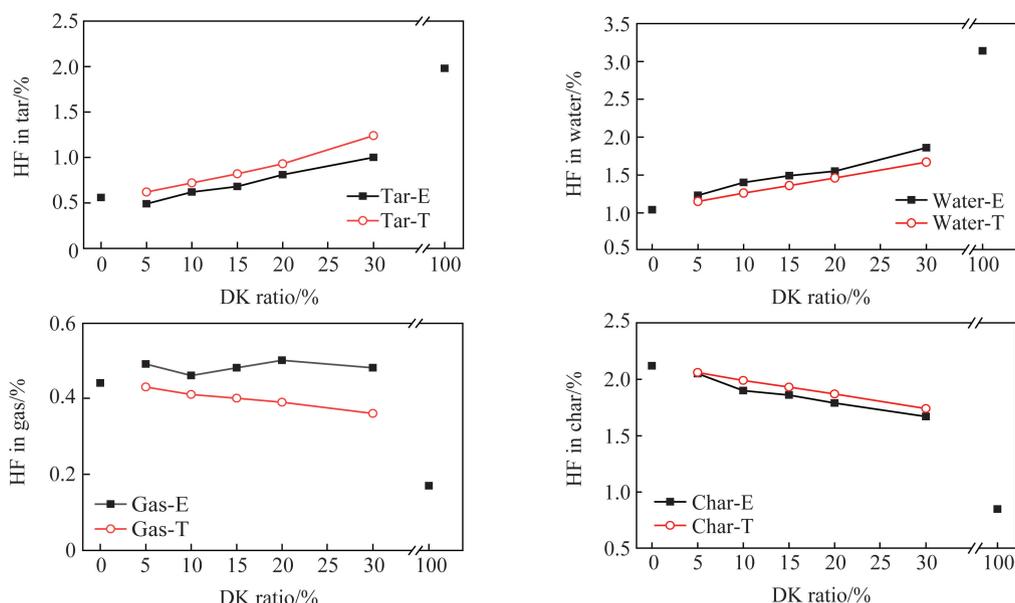


图4 热解产物中氢含量 HF 的试验值与理论值

Fig.4 Experimental and theoretical values of HF

示(daf)。焦油中的氢含量 HF-E 比 HF-T 稍低,这归因于稻壳中 AAEMs 的催化作用。稻壳中 AAEMs

不仅加剧了稻壳焦油前驱体的二次裂解,也加剧了锡林浩特煤焦油前驱体的裂解<sup>[19-20]</sup>,导致氢从焦油

向气体转移。因此,气体中的氢含量 HF-E 比 HF-T 稍高。共热解半焦中,除  $X_{95}D_5$ -char 外,其他热解半焦 HF-E 均稍低于 HF-T,表 4 显示 C/H 原子比高于理论值。然而,半焦产率的试验值与理论值并无差异。这说明共热解半焦的缩合度更高,印证了半焦中氢的减少。随着稻壳比例的增加,转移到水中的 HF-E 随之增加,且明显高于 HF-T,这说明锡林浩特煤与稻壳共热解对水的形成存在正协同作用。导致这种现象的原因可能是:锡林浩特煤中的

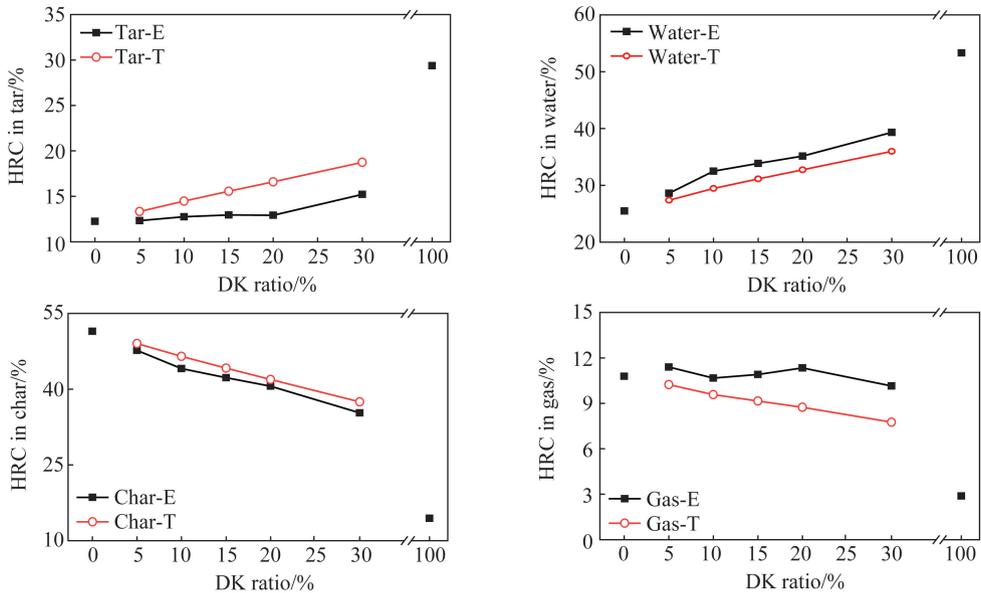


图5 热解产物中氢分布

Fig.5 Hydrogen distribution in pyrolysis products

随着稻壳比例的增加,半焦中氢的比例由 47.67% 降至 35.31%;而水中氢的比例由 28.60% 增至 39.32%、焦油中的氢则由 12.33% 增至 15.22%;气体中氢的比例在 10.15%~11.40%,无明显变化。

氢转移到水和气体产物中的试验值(28.60%~39.32%和 10.15%~11.40%)比理论值(27.38%~35.99%和 7.76%~10.24%)高,而转移到半焦和焦油中的试验值(35.31%~47.67%和 12.33%~15.22%)明显低于理论值(37.50%~49.05%和 13.33%~18.75%)。这说明添加稻壳更有利于水和气体产物的形成。这可能是由于热解过程中,相对于中、大分子自由基,锡林浩特煤中的自由基更倾向于与稻壳产生的大量小分子自由基(包括氢自由基、羟基自由基、甲基自由基等)结合,生成分子量较小的化合物。

### 3 结 论

1)以原料中总氢含量为基准,锡林浩特煤单独热解过程中 12.25%的氢转移到焦油中;向锡林浩特

羟基自由基与稻壳中的氢自由基接触较多;大分子结构缩聚过程中脱水增加。

### 2.5 热解产物中的氢分布

单独热解和共热解产物中氢的分布情况(产物中氢占原料中总氢的比例)如图 5 所示(daf)。锡林浩特煤和稻壳单独热解产物中的氢分布存在明显差异:锡林浩特煤热解时,51.45%的氢转移到半焦中,25.50%的氢转移到水中;而稻壳热解过程中,53.31%的氢转移到水中,只有 14.43%的氢进入到半焦中。

褐煤中加入稻壳后,热解过程中由原料转移至焦油的氢由 12.25%增至 12.33%~15.22%。

2)共热解过程中,原料中转移到焦油中的氢(12.33%~15.22%)低于理论值(13.33%~18.75%);而转移到水和气体产物中的氢(28.60%~39.32%和 10.15%~11.40%)比理论值(27.38%~35.99%和 7.76%~10.24%)高,即锡林浩特煤/稻壳共热解有利于氢从焦油中向水和气体产物迁移。

3)共热解过程中,锡林浩特煤与稻壳的协同作用主要表现为稻壳中木质素的主要官能团甲氧基与锡林浩特煤热解产生的自由基结合,使共热解焦油中甲氧基酚类化合物的含量高于理论值。

### 参考文献(References):

- [1] 高晋生. 煤的热解、炼焦和煤焦油加工[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.
- GAO Jinsheng. Coal pyrolysis, coking and coal tar processing [M]. Beijing: Chemical and Industrial Publishers, 2010.
- [2] 张德祥. 煤制油技术基础与应用研究[M]. 上海:上海科学技术出版社, 2013.

- ZHANG Dexiang. Fundamental and application of coal to oil technologies[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2013.
- [3] MIURA K, MAE K, ASAOKA S, et al. A new coal flash pyrolysis method utilizing effective radical transfer from solvent to coal[J]. *Energy & Fuels*, 1991, 5(2): 340-346.
- [4] WU Z, YANG W, LI Y, et al. Co-pyrolysis behavior of microalgae biomass and low-quality coal: Products distributions, char-surface morphology, and synergistic effects[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 255: 238-245.
- [5] BYAMBAJAV E, PAYSEPAR H, NAZARI L, et al. Co-pyrolysis of lignin and low rank coal for the production of aromatic oils[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 181: 1-7.
- [6] 杜杨, 朱跃钊, 高豪杰, 等. 褐煤与生物质共热解特性实验研究[J]. *煤炭转化*, 2014, 37(3): 10-14.
- DU Yang, ZHU Yuezhao, GAO Haojie, et al. Experimental study on co-pyrolysis characteristic of lignite and biomass[J]. *Coal Conversion*, 2014, 37(3): 10-14.
- [7] PARK D K, KIM S D, LEE S H, et al. Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15): 6151-6156.
- [8] ZHANG L, XU S, ZHAO W, Liu S. Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor[J]. *Fuel*, 2007, 86(3): 353-359.
- [9] GUO M, BI J. Characteristics and application of co-pyrolysis of coal/biomass blends with solid heat carrier[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 743-749.
- [10] MENG X, REN J, XU C, et al. Hydrogen balance for catalytic pyrolysis of atmospheric residue[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(4): 616-620.
- [11] WU Z, WANG S, ZHAO J, et al. Product distribution during co-pyrolysis of bituminous coal and lignocellulosic biomass major components in a drop-tube furnace[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(7): 4168-4180.
- [12] JAKAB E, FAIX O, TILL F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, 40(97): 171-186.
- [13] HE Q, WAN K, HOADLEY A, et al. TG-GC-MS study of volatile products from Shengli lignite pyrolysis[J]. *Fuel*, 2015, 156: 121-128.
- [14] BRECH Y L, RAYA J, DELMOTTE L, et al. Characterization of biomass char formation investigated by advanced solid state NMR[J]. *Carbon*, 2016, 108: 165-177.
- [15] ONAY Ö, BAYRAM E, KOÇKAR Ö M. Copyrolysis of seytömer-lignite and safflower seed: Influence of the blending ratio and pyrolysis temperature on product yields and oil characterization[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 3049-3056.
- [16] QUAN C, XU S, AN Y, et al. Co-pyrolysis of biomass and coal blend by TG and in a free fall reactor[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2014, 117(2): 817-823.
- [17] MAE K, MAKI T, OKUTSU H, et al. Examination of relationship between coal structure and pyrolysis yields using oxidized brown coals having different macromolecular networks[J]. *Fuel*, 2000, 79(3): 417-425.
- [18] LIU Q, HU H, QIANG Z, et al. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 2004, 83(6): 713-718.
- [19] WU Z, WANG S, ZHAO J, et al. Thermal behavior and char structure evolution of bituminous coal blends with edible fungi residue during co-pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(3): 1792-1801.
- [20] SONCINI R M, MEANS N C, WEILAND N T. Co-pyrolysis of low rank coals and biomass: Product distributions[J]. *Fuel*, 2013, 112(3): 74-82.