

呼伦贝尔煤与 3 种富氢有机物共热解相互作用研究

何文静^{1,2}, 张兰君^{1,2}, 赵一博^{1,2}, 朱 飞¹, 张胜象¹

(1. 江苏海洋大学 化学工程学院, 江苏 连云港 222005; 2. 江苏海洋大学 江苏省海洋生物技术重点实验室, 江苏 连云港 220005)

摘 要:通过考察呼伦贝尔煤与 3 种富氢有机物(纤维素、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、高密度聚乙烯(HDPE))共热解过程热失重、自由基浓度、固定床热解产物产率变化,并与单独热解对比,解析共热解过程中不同原料热解产生的自由基碎片在逸出床层过程中的相互作用。试验发现,煤/纤维素、煤/PVP、煤/HDPE 共热解在 150~600 ℃ 的失重量分别为 61.18%、60.26% 和 64.31%,均低于计算值 62.55%、63.53% 和 66.76%;温度高于 400 ℃ 时,共热解过程自由基浓度试验值均低于计算值(单独热解结果平均值);固定床热解试验中,固体产率分别为 37.9%、39.0% 和 34.0%,与计算值(37.5%、36.5% 和 33.6%)相当或略高,液体(包含水和焦油)产率试验值分别为 33.3%、44.9% 和 53.2%,均低于计算值(39.8%、51.3% 和 57.1%),气体产率试验值分别为 28.8%、16.1% 和 12.9%,均高于计算值(22.7%、12.2% 和 9.3%)。因此共热解过程中,不同原料热解产生的自由基碎片在逸出床层过程中会相互作用,挥发性自由基和稳定自由基之间的结合最明显,挥发性自由基逸出阻力增加,二次反应增大。

关键词:煤;富氢有机物;共热解;热重分析;自由基浓度

中图分类号:TQ53;TK114

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)03-0153-06

Study on the co-pyrolysis interaction of Hulunbeier coal and three hydrogen-rich organic compoundsHE Wenjing^{1,2}, ZHANG Lanjun^{1,2}, ZHAO Yibo^{1,2}, ZHU Fei¹, ZHANG Shengxiang¹

(1. School of Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Marine Biotechnology, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

Abstract: In this paper, the Hulunbeier coal and three hydrogen-rich organic compounds (cellulose, polyvinyl pyrrolidone (PVP), and high-density polyethylene (HDPE)) were used as raw materials to investigate the behaviors of thermogravimetric, the changes of free radical concentration, and the changes of the yield of pyrolysis products on the fixed bed of the co-pyrolysis process and compare with the results of single pyrolysis. The interaction of free radical fragments produced by pyrolysis of different raw materials during the co-pyrolysis was analyzed. The results show that the weight loss of co-pyrolysis of coal/cellulose, coal/PVP, and coal/HDPE at 150–600 ℃ are 61.18%, 60.26%, and 64.31% respectively, which are all lower than the calculated values of 62.55%, 63.53%, and 66.76%; When the temperature is higher than 400 ℃, the experimental value of free radical concentrations in the co-pyrolysis process are all lower than the calculated value (an average of individual pyrolysis results); According to fixed-bed pyrolysis results, the solid yields are 37.9%, 39.0%, and 34.0%, respectively, which are equal to or slightly higher than the calculated values (37.5%, 36.5%, and 33.6%), the liquid (including water and tar) yields are 33.3%, 44.9%, and 53.2% respectively, which are all lower than the corresponding calculated values (39.8%, 51.3%, and 57.1%), and the gas yield are 28.8%, 16.1%, and 12.9%, which are all higher than the calculated values (22.7%, 12.2%, and 9.3%). During the co-pyrolysis process, the free radical fragments generated from different raw materials will interact with each other in the process of escaping from the bed. Among them, the combination of volatile free radicals and stable free radicals is the most important. The resistance of volatile free radicals increases, leading to an increase of the secondary reaction of the volatiles.

Key words: coal; hydrogen-rich organic compounds; co-pyrolysis; thermogravimetric analysis; free radical concentration

收稿日期: 2020-06-13; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20061301

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21606095); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20170452); 江苏省高校自然科学基金面上项目(19KJB430012); 江苏省高校一流本科专业建设项目

作者简介: 何文静(1988—), 女, 河南扶沟人, 讲师, 主要从事煤热解、煤和生物质共热解研究。E-mail: hewj@jou.edu.cn

引用格式: 何文静, 张兰君, 赵一博, 等. 呼伦贝尔煤与 3 种富氢有机物共热解相互作用研究[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 153–158.

HE Wenjing, ZHANG Lanjun, ZHAO Yibo, et al. Study on the co-pyrolysis interaction of Hulunbeier coal and three hydrogen-rich organic compounds[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 153–158.



移动阅读

0 引言

中国是富煤、贫油、少气的国家, BP 公司在 2020 年世界能源统计年鉴中指出 2019 年中国一次能源消费中, 煤炭占 57.6%。随着新能源、可再生能源的发展, 煤炭在能源消耗中占比有所下降, 但在相当长一段时间内, 我国以煤为主的能源格局不会变。目前煤炭消耗中大部分用于燃烧发电, 能源转化率低, 环境污染严重, 因此, 2016 年将煤炭清洁高效利用列入“面向 2030 国家重大科技项目”中, 2020 年政府工作报告中, 李克强总理再次强调要推动煤炭清洁高效利用。热解条件温和是其他煤转化过程的基础, 且可以生产高附加值液体、气体和半焦, 是煤炭清洁利用的重要方式。由于煤的 H/C 较低, 富氢条件下热解可有效提高液体产率^[1-2], 然而氢气价格昂贵, 经济效益差, 因此研究者尝试将煤与生物质^[3-8]、废塑料^[9-10]等富氢物质进行共热解, 取得了一定成果。目前以煤和生物质共热解研究居多, 主要采用固定床反应器^[3-4]或热重分析仪^[5-7]考察共热解产物产率性质变化或对共热解过程进行动力学分析, 解析共热解过程是否存在协同效应。

根据现有研究结果, 研究者对共热解过程是否存在协同效应结论不一, 有些认为共热解过程存在协同效应^[13-14], 而有些则持相反观点^[15-16]。共热解过程与单独热解过程相似, 都遵循自由基反应机理, 高温下共价键断裂产生自由基碎片, 自由基碎片在高温下进一步发生断键、结合、缩聚等反应^[17]。但共热解过程采用 2 种原料, 原料间的相互作用导致共热解过程中自由基反应行为有别于单独热解过程, Shi 等^[18]在热重分析仪上考察了煤与几种有机物共热解行为, 发现一种原料热解产生的半焦会吸附另一种原料热解产生的挥发性自由基碎片; Zhu

表 1 煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of the coal

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}^*	N_{daf}	$S_{t,daf}$
22.96	9.54	31.54	35.96	74.21	3.05	20.91	1.30	0.53

注: * 采用差减法。

1.2 热重分析

热重分析仪型号为 STA449F3 (NETZSCH), 试验气氛为氮气气氛, 流量为 30 mL/min, 样品质量 7 mg 左右, 升温程序设定为: 从 50 ℃ 开始以 10 ℃/min 升温到 850 ℃ 后停止试验。

1.3 自由基浓度测定

取样品 5 mg 加入一端封口的玻璃管 (长

等^[19]在考察煤和雪松快速共热解过程时发现, 雪松添加比例增大时, 雪松会附着在煤表面使挥发分逸出阻力增大; 武宏香等^[20]证明了煤和生物质共热解过程中, 生物质中碱/碱土金属能促进煤在较低温度下热解。以上都会进一步影响共热解过程中自由基碎片间的反应行为, 进而影响共热解产物产率、性质及协同效应的判断, 因此研究共热解过程原料间相互作用是认识及调控协同效应发生的基础, 但目前研究较少, 尤其是从热解反应机理-自由基反应角度研究共热解过程的相互作用。

本文以呼伦贝尔 (HLBE) 煤和 3 种不同热解温度和不同分子组成的富氢有机物纤维素、聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP)、高密度聚乙烯 (High density polyethylene, HDPE) 为原料, 这 3 种有机物也常用于与煤共热解研究中^[18,21-22], 采用热重分析仪、电子自旋共振仪 (Electron spin resonance, ESR) 和固定床反应器, 考察了共热解过程热失重行为、自由基浓度和固定床热解产物产率变化, 并与单独热解对比, 从热解反应本质自由基反应的角度分析煤和有机物共热解过程原料间的相互作用。

1 试验

1.1 原料

煤样选用 HLBE 煤, 其工业和元素分析见表 1, 使用前将其粉碎筛分后取 0.125 ~ 0.150 mm 颗粒, 110 ℃ 真空干燥 6 h 备用。富氢有机物选用迈瑞尔有限公司的纤维素 $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ 和 PVP $[(C_6H_9NO)_n]$ 、中国石化有限公司的 HDPE $[(C_2H_4)_n]$, 均为粉末状, 平均粒径分别为 0.065、0.075、0.075 mm, 其中 PVP 平均分子量为 24 000。将煤与 3 种有机物按质量比 1:1 分别进行机械混合均匀后备用, 分别标记为煤/纤维素、煤/PVP、煤/HDPE。

10 cm, 内径 2 mm) 中, 玻璃管开口端通过硅胶管与置于冰水浴中的玻璃瓶连接, 试验在密闭条件下进行。取 9 个样品同时放入加热炉中 (样品置入加热炉深度为 5 cm), 以 5 ℃/min 升温速率从室温加热到 550 ℃ (温度过高, 玻璃管高温下易炸裂), 在 100、200、250、300、350、400、450、500、550 ℃ 各取一个样品, 再在氮气流下, 将玻璃管开口端迅速密封,

液氮中保存,以备自由基含量的测试。

自由基浓度测试在 ESR 上进行(JES-FA200)。测试参数为:微波频率为 9.5 GHz,微波功率 0.998 mW,调制幅度 0.1 mT,中心磁场 337 mT,扫描宽度 7.5 mT,扫场时间 1 min,时间常数为 0.03 s,以自由基已知的 DPPH 作为标准样品,计算样品自由基浓度。

1.4 固定床热解试验

为了与上述自由基测试试验保持一致,试验在密闭玻璃管(长 25 cm,内径 5 mm)中进行。取 1 g 样品加入玻璃管中熔融密封,放入管式炉中,样品置入深度为 5 cm,以 5 °C/min 升温到 550 °C。试验结束后,将玻璃管一端剖开,称重,记为 m_1 ;向玻璃管中注入 10 mL 四氢呋喃浸泡 24 h,过滤,不溶物 75 °C 干燥 12 h,称重,得到固体质量 m_2 ;将洗净后的空玻璃管干燥后再次称重,记为 m_3 ;通过差减法计算出液体质量为 $m_1 - m_2 - m_3$,固体质量为 m_2 ,气体的量根据质量守恒得到。

2 试验结果与分析

2.1 HLBE 煤和纤维素、PVP、HDPE 共热解过程热失重行为

采用热重分析仪考察了 HLBE 煤、纤维素、PVP、HDPE 及煤与上述 3 种有机物分别以质量比 1:1 混匀的混合物热解过程的热失重行为,得到热失重(TG)曲线和失重速率(DTG)曲线,结果如图 1 所示。同时对 2 种原料单独热解结果取平均值得到混合物热解结果的计算值(图 1 虚线)。由于热解过程主要发生在 150~600 °C(对应图 1 中 T_1 - T_2),为了便于分析,在图中标出混合物在此温度段内失重量的试验值和计算值。

由图 1 可知,煤/纤维素、煤/PVP、煤/HDPE 在该温度段失重量的试验值分别为 61.18%、60.26%和 64.31%,略低于其相应的计算值 62.55%、63.53%和 66.76%,这与 Lu 等^[23]和 Sadhukhan 等^[24]研究结果一致。

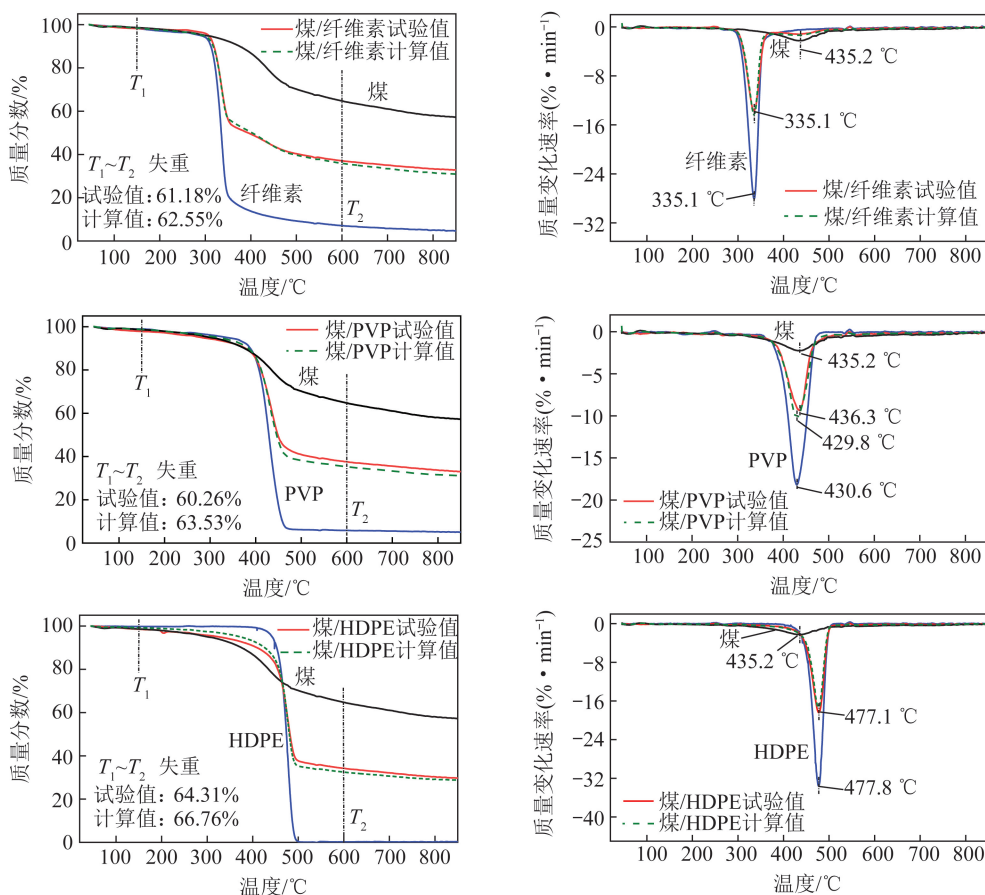


图 1 共热解过程 TG 和 DTG 曲线

Fig.1 TG and DTG curves of co-pyrolysis process

影响共热解过程失重行为的因素有:共热解过程共价键断裂行为及自由基碎片在床层中的反应^[17]。由图 1 可知,煤/纤维素实际共热解过程有 2

个热解峰温,分别为 335.1 °C 和 435.2 °C,与计算值一致。同样煤/HDPE 实际热解峰温和计算值相同为 477.1 °C。说明对于煤/纤维素、煤/HDPE 共热

解过程,原料(指煤、纤维素或HDPE)在混合样品中热解所对应的峰温与该原料单独热解时的峰温一致。共价键的断裂与温度有关,因此对于煤/纤维素、煤/HDPE共热解过程,原料在共热解过程中共价键的断裂行为与原料单独热解时一致,共热解过程失重量的减少应与热解产生的自由基碎片在床层中的进一步反应有关。对于共热解过程,床层中含有大量的稳定自由基(来自先热解的物质生成的半焦或煤样本身^[17,25-26])和挥发性自由基,挥发性自由基产生后在逸出床层的过程中,会被床层中半焦或煤样吸附并与其稳定自由基相结合,导致失重量减少。另外,共热解过程中,床层中会同时存在有机物热解产生的挥发性自由基和煤热解产生的挥发性自由基,这2种自由基在逸出床层过程中相互结合或发生缩聚反应生成重质组分,导致失重量减少^[18]。

煤/PVP热解过程,热解峰温试验值为436.3℃,而计算值为429.8℃,试验值较计算值增大了6.5℃,且失重量试验值低于计算值。Shi等^[18]在乙丙橡胶和PVP共热解过程中同样发现共热解过程热解峰温增大,失重量减少。造成这种现象的原因可能为:①由于煤的热解峰温和PVP热解峰温非

常接近,共热解过程中2种原料热解产生的自由基在床层中相互作用阻碍了挥发分的逸出;②热解产生的挥发性自由基在逸出床层后又发生相互结合或发生缩聚反应生成大分子物质落回到床层表面,导致质量变化速率减少和失重峰温后移^[18];③也可能与共热解过程抑制了煤或PVP的热解有关,杨海平等^[27]在半纤维素热解过程中加入 K_2CO_3 ,发现热解峰温后移,失重量减小,认为 K_2CO_3 的加入阻碍了半纤维素的热解;Wu等^[22]考察煤与半纤维素共热解协同效应时,发现半纤维素的加入对煤的解聚有一定抑制作用,但目前关于这方面文献报道还比较少,具体还需进一步研究证明。

2.2 HLBE煤和纤维素、PVP、HDPE共热解过程自由基反应行为

考察了共热解过程中自由基浓度随温度的变化情况,并与计算值(相同试验条件下,2种原料单独热解自由基浓度随温度变化的平均值)作对比,结果如图2所示。由于活性自由基停留时间很短,只有毫秒级别^[28],用ESR很难检测出,所以目前文献所报道的热解过程的自由基浓度大都指半焦中的稳定自由基。根据反应后稳定自由基的变化情况可一定程度上反推热解过程的自由基反应行为。

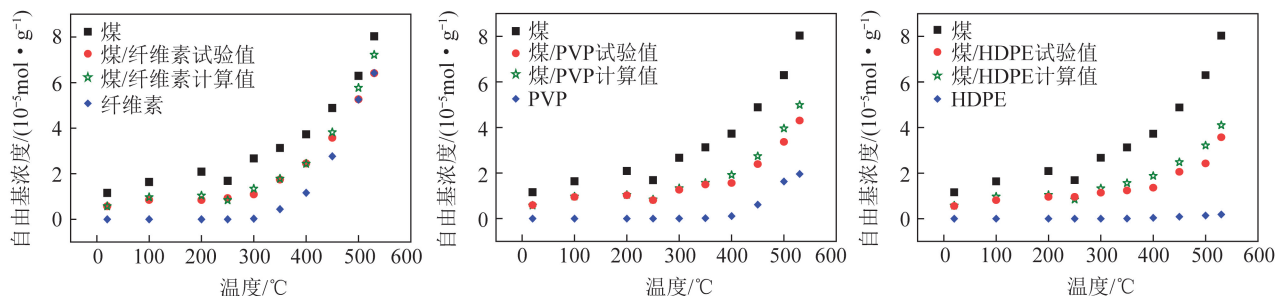
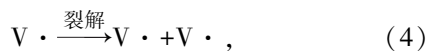
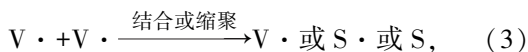
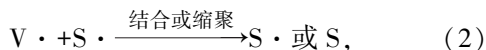
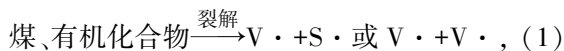


图2 煤和纤维素、PVP、HDPE共热解过程自由基浓度变化

Fig.2 Variations of free radical concentration during co-pyrolysis of coal and cellulose, PVP and HDPE

由图2可知,温度高于400℃时,共热解过程自由基浓度试验值低于计算值,热解温度为550℃时,煤/纤维素实际热解过程自由基浓度为 $6.41 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$,低于计算值 $7.21 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$,即共热解过程中可测的稳定自由基含量降低。煤与3种有机物共热解都存在该现象,且温度越高,现象越明显。

共热解过程遵循自由基反应机理,热解产生的自由基碎片在床层中可继续发生断键、结合、缩聚等反应^[17],具体为



其中, $V \cdot$ 为挥发性自由基; $S \cdot$ 为稳定自由基; S 为稳定物质。根据式(1)~(5),共热解过程自由基浓度(主要是 $S \cdot$)低于计算值可归因于:①稳定自由基与挥发性自由基相结合导致稳定自由基浓度降低;②稳定自由基在高温下进一步裂解生成更多的挥发性自由基离开反应体系。其中①会造成体系失重量减少,而②会造成体系失重量增加。结合图1共热解过程失重量试验值低于计算值,表明共热解过程床层中稳定自由基和挥发性自由基的结合程度增加是导致自由基浓度下降的主要原因。试验中发现,HDPE单独热解后样品仍为纯白色,而与煤共热

解后样品颜色为黑色(无任何白色掺杂),也证实了热解过程中2种原料热解产生的自由基之间,尤其是稳定自由基和挥发性自由基之间的相互作用。

2.3 HLBE 煤和纤维素、PVP、HDPE 共热解产物产率变化

共热解过程中,由于2种原料热解产生的自由

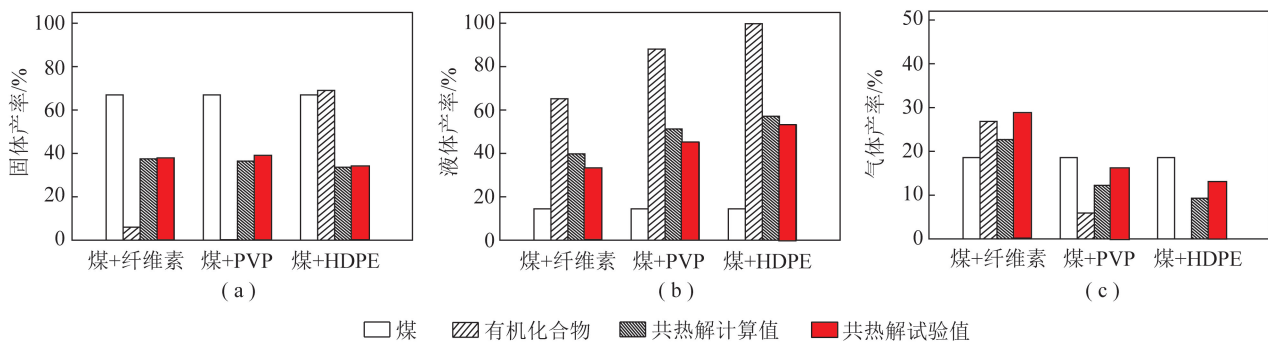


图3 固定床热解所得固、液、气产率

Fig.3 Solid, liquid and gas yields from fixed-bed pyrolysis

39.0%和34.0%,与计算值(37.5%、36.5%和33.6%)相当或略高于计算值,这与热重结果一致。由图3(b)、(c)可知,煤/纤维素、煤/PVP、煤/HDPE固定床热解所得液体(包含水和焦油)产率试验值分别为33.3%、44.9%和53.2%,均低于计算值(39.8%、51.3%和57.1%),而气体产率试验值分别为28.8%、16.1%和12.9%,均高于相应的计算值(分别为22.7%、12.2%和9.3%)。Shi等^[18]曾用TG-MS考察了煤与几种有机化合物共热解过程中挥发分反应行为,发现相对于单独热解,共热解过程失重量减少,热解气体含量增加,与本文结果一致,这与挥发分之间或挥发分与固体颗粒之间的缩聚反应有关。本文固体、气体产率升高,液体产率下降,这一现象表明共热解过程挥发性自由基逸出床层过程中的二次反应程度增加。结合前期研究结果及相关文献报道,造成二次反应程度增加的原因,一方面与床层中挥发性自由基和其他挥发性自由基或稳定的自由基的结合阻碍了挥发性自由基的逸出有关;另一方面,有机物热解后残渣或熔融物增大了挥发性自由基逸出床层的阻力^[19,29],同样会造成二次反应程度的增加。

试验用煤和有机物粒度不一,共热解过程中不影响挥发分逸出颗粒的行为,与单独热解一致,但会影响挥发分逸出床层的行为。不同粒径的颗粒混合后床层空隙率小于单粒径^[30],使挥发分在床层的停留时间变短^[31],二次反应程度降低。但根据上述试验结果,共热解过程二次反应程度增加,因此相对其他因素,粒径对共热解过程二次反应的影响较小。

基碎片在床层中的相互作用会影响共热解产物的产率,本试验在固定床反应器中考察了煤和有机物共热解时产物产率变化情况并与计算值(相同条件下煤、有机物单独热解结果的平均值)作对比,结果如图3所示。由图3(a)可知,煤/纤维素、煤/PVP、煤/HDPE固定床热解所得固体产率分别为37.9%、

3 结 论

1)煤和有机物共热解在主要温度(150~600℃)失重量的试验值低于计算值,这与共热解过程中热解产生的挥发性自由基碎片在逸出床层的过程中与稳定自由基或挥发性自由基结合有关。

2)共热解过程自由基浓度试验值低于理论值,通过分析自由基碎片在逸出床层过程中的反应行为,发现主要原因是共热解过程稳定自由基(来自先热解物质半焦或煤样)与挥发性自由基的结合。

3)固定床热解试验发现共热解产物半焦和气体产率的试验值大于计算值,而液体产率试验值小于计算值,表明共热解过程挥发性自由基逸出床层过程中二次反应程度增大。

参考文献(References):

- [1] DONG C, JIN L, LI Y, et al. Integrated process of coal pyrolysis with steam reforming of methane for improving the tar yield[J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 7377-7384.
- [2] 倪明江, 李敏, 方梦祥, 等. 富氢气氛对煤热解特性的影响[J]. 热力发电, 2015, 44(6): 36-41.
- [3] NI Minjiang, LI Min, FANG Mengxiang, et al. Experimental study on coal pyrolysis in hydrogen-rich atmosphere[J]. Thermal Power Generation, 2015, 44(6): 36-41.
- [4] TANG C, ZHANG D, LU X. Improving the yield and quality of tar during co-pyrolysis of coal and cotton stalk[J]. Bio Resources, 2015, 10: 7667-7680.
- [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] CHEN X, LIU L, ZHANG L, et al. Pyrolysis characteristics and ki-

- netics of coal-biomass blends during co-pyrolysis[J]. Energy & fuels, 2019, 33: 1267-1278.
- [6] GUO F, LI X, WANG Y, et al. Characterization of zhundong lignite and biomass co-pyrolysis in a thermogravimetric analyzer and a fixed bed reactor[J]. Energy, 2017, 141: 2154-2163.
- [7] 焦豪, 田红, 胡章茂, 等. 芒草/玉米秸秆与褐煤的共热解特性[J]. 煤炭转化, 2019, 42(1): 22-30.
- JIAO Hao, TIAN Hong, HU Zhangmao, et al. Co-pyrolysis characteristics of miscanthus/corn stalks and lignite [J]. Coal Conversion, 2019, 42(1): 22-30.
- [8] 范贵平, 何选明, 李昊, 等. 褐煤和油菜秸秆低温共热解产物及协同效应分析[J]. 煤炭转化, 2019, 42(4): 40-49.
- FAN Guiping, HE Xuanming, LI Hao, et al. Analysis of products and synergetic effect during low temperature co-pyrolysis of Lignite and rape straw[J]. Coal Conversion, 2019, 42(4): 40-49.
- [9] ZHOU L, LUO T, HUANG Q. Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50: 705-710.
- [10] CAI J, WANG Y, ZHOU L, et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89: 21-27.
- [11] ZHANG D, WANG S, MA X, et al. Interaction between coal and distillation residues of coal tar during co-pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 138: 221-227.
- [12] MOLINER R, SUELVE I, LAZARO M. Synergetic effects in the copyrolysis of coal/petroleum residue mixtures by pyrolysis/gas chromatography: Influence of temperature, pressure, and coal nature [J]. Energy & fuels, 1998, 12: 963-968.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] LI S, CHEN X, LIU A, et al. Study on co-pyrolysis characteristics of rice straw and shenfu bituminous coal blends in a fixed bed reactor[J]. Bioresource Technology, 2014, 155: 252-257.
- [16] Masnadi M, Habibi R, Kopyscinski J, et al. Fuel characterization and co-pyrolysis kinetics of biomass and fossil fuels[J]. Fuel, 2014, 117: 1204-1214.
- [17] 刘振宇. 重质有机资源热解过程中的自由基化学[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2018, 45(5): 8-24.
- LIU Zhenyu. Radical chemistry in the pyrolysis of heavy organics [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2018, 45(5): 8-24.
- [18] SHI L, CHEN X, LIU Q, et al. Reaction of volatiles from a coal and various organic compounds during co-pyrolysis in a TG-MS system. Part 1. Reaction of volatiles in the void space between particles[J]. Fuel, 2018, 213: 37-47.
- [19] ZHU J, JIN L, LUO Y, et al. Fast co-pyrolysis of a massive Nao-maohu coal and cedar mixture using rapid infrared heating[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 205: 112442.
- [20] 武宏香, 李海滨, 赵增立. 煤与生物质热重分析及动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(5): 538-545.
- WU Hongxiang, LI Haibin, ZHAO Zengli. Thermogravimetric analysis and pyrolytic kinetic study on coal/biomass blends [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(5): 538-545.
- [21] 周利民, 王一平, 黄群武, 等. 煤/塑料共热解的热重分析及动力学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2008, 14(2): 132-136.
- ZHOU Limin, WANG Yiping, HUANG Qunwu, et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic co-pyrolysis [J]. Journal of combustion science and technology, 2008, 14(2): 132-136.
- [22] WU Z, WANG S, ZHAO J, et al. Synergistic effect on thermal behavior during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass model components blend with bituminous coal[J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 220-228.
- [23] LUK, LEE W, CHEN W, et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of co-pyrolysis of raw/torrefied wood and coal blends [J]. Applied Energy, 2013, 105: 57-65.
- [24] SADHUKHAN K, GUPTA P, GOYAL T, et al. Modelling of pyrolysis of coal-biomass blends using thermogravimetric analysis [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 8022-8026.
- [25] HE W, LIU Z, LIU Q, et al. Behavior of radicals during solvent extraction of three low rank bituminous coals [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 156: 221-227.
- [26] YUAN T, HE W, YIN G, et al. Comparison of bio-chars formation derived from fast and slow pyrolysis of walnut shell [J]. Fuel, 2020, 261: 116450.
- [27] 杨海平, 陈汉平, 杜胜磊, 等. 碱金属盐对生物质三组分热解的影响[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 70-75.
- YANG Haiping, CHEN Hanping, DU Shenglei, et al. Influence of alkali salts on the pyrolysis of biomass three components [J]. Proceedings of the Chinese for Electrical Engineering, 2009, 29(17): 70-75.
- [28] SCHULTEN Z, SCHULTEN K. The generation, diffusion, spin motion, and recombination of radical pairs in solution in the nanosecond time domain [J]. The Journal of Chemical Physics, 1977, 66(10): 4616-4634.
- [29] ZHANG D, WANG S, MA X, et al. Interaction between coal and distillation residues of coal tar during co-pyrolysis [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 138: 221-227.
- [30] 王立久, 刘慧. 矿料级配设计理论的研究现状与发展趋势[J]. 公路, 2008(1): 170-175.
- WANG Lijiu, LIU Hui. Current status and future trends of aggregate grading design theory [J]. Highway, 2008(1): 170-175.
- [31] 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.