

文章编号: 0253-2409(2013)10-1160-06

逐级酸处理对锡盟褐煤的结构及热解特性的影响:气相产物的生成

张晋玲, 王美君, 陈望舒, 付春慧, 任秀荣, 常丽萍

(太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 为了考察逐级酸处理对锡盟褐煤热解过程中气相产物生成的影响,对锡盟褐煤进行了 HF-HNO₃-HCl 逐级处理,原煤和酸处理煤样采用固定床热解-气相色谱法在线分析气相产物释放行为和变化的研究。结果表明,逐级酸处理过程对锡盟褐煤热解过程中含氢气体、含氧气体和含硫气体的释放有着明显的影响。不同气体的形成途径、形成阶段和温区不同,导致酸处理过程对其的影响有明显的差异。逐级酸处理的煤样,除因矿物质对煤热解气相产物的影响减弱外,HNO₃ 处理样还因其氧化作用引起了气相产物释放趋势的变化,使得含氢气体的释放量降低、含氧气体释放量增加;降低了 H₂S 的累积释放转化率而促进 COS 的释放。

关键词: 酸处理; 固定床; 热解; 气相产物

中图分类号: TQ530.2 **文献标识码:** A

Effects of step acid treatment process on the structure and pyrolysis characteristics of Ximeng brown coal: formation of gaseous products

ZHANG Jin-ling, WANG Mei-jun, CHEN Wang-shu, FU Chun-hui, REN Xiu-rong, CHANG Li-ping

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Ximeng brown coal was leached by HF, HNO₃ and HCl solution step by step in order to study the effects of acid pretreatment on the formation of gaseous products during coal pyrolysis. A fixed bed pyrolysis-gas chromatography was used to analyze the release behaviors of gaseous products from pyrolysis of raw and the pretreated coals. The results show that there is an obvious influence of acid pretreatment on the release behaviors of hydrogen-, oxygen- and sulfur-containing gases during coal pyrolysis. The formation routes, stages and release temperature intervals for various gases are different, which result in that the influences of minerals removed by acid leaching behave significantly different. The gaseous products were also dramatically influenced by oxidative characteristic during HNO₃ pretreatment, which causes that the release amount of hydrogen-containing gases decreases, and that of oxygen-containing gases increases. There is a discrepant influence on the release of H₂S and COS by HNO₃ pretreatment; the former decreases and the later increases.

Key words: acid treatment; fixed-bed reactor; pyrolysis; gaseous products

褐煤作为低品质煤的一种,在中国煤炭资源中占有一定的比例,对其合理开发利用可以有效缓解中国能源消费的压力。但基于褐煤自身的一些属性,如高水分、低热值和表面易氧化,限制了其有效利用的范围。热解作为煤加工过程的基础和必经阶段,也是对褐煤等低阶煤提质处理和分级转化的重要手段^[1,2]。褐煤通过热解脱除水分和挥发分,在得到高热值半焦的同时,也降低了运输成本、减少了褐煤自燃等缺陷,可拓宽褐煤的开发利用范围。矿物质作为煤的主要组成部分,对煤炭热转化过程存在一定的影响,主要包含促进、抑制或惰性的作用^[3,4]。为了揭示矿物质对锡盟褐煤热解过程的影

响,前期已经使用 HF-HNO₃-HCl 对锡盟褐煤逐级处理脱除煤中矿物质,对原煤及其酸处理煤样进行了傅里叶变换红外光谱的结构表征、程序升温差热-热重分析的热解特性及其过程动力学的分析^[5],结果表明,不同酸处理的过程对锡盟褐煤的结构及其热解特性存在着不同的影响。热解气相产物的组成和释放行为作为煤热解特性的重要部分,与热解产物的再利用具有直接的关联,有必要进一步考察逐级酸处理对褐煤热解过程中气相产物的组成和释放规律的影响。基于此,本实验以锡盟褐煤为研究对象,利用固定床热解-气相色谱法分别考察原煤及不同酸处理煤样热解气相产物的释放行为。

收稿日期: 2012-12-26; 修回日期: 2013-02-07。

基金项目: 国家自然科学基金(21176165, 1261110); 高等学校博士学科点专项科研基金博导类资助课题(20111402110009); 山西省科技基础条件平台建设项目(2012091018); 山西省研究生优秀创新项目。

联系作者: 常丽萍, Tel/Fax: 0351-6010482; E-mail: lpchang@tyut.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验煤样

实验选用内蒙古锡盟褐煤(XMR)作为原煤样,采用四分法对其进行缩分,缩分后的煤样经多次研磨,样品全部筛分,选取0.154~0.258 mm粒径的

样品作为实验用煤。依次使用HF、HNO₃和HCl溶液对筛选的锡盟原煤进行矿物质的逐级脱除,处理后的煤样分别记为XMF、XMN和XMC,样品制备步骤参见文献^[5]。原煤及不同酸处理煤样的工业分析和元素分析见表1^[5],形态硫分析数据见表2。

表1 实验用煤的工业分析和元素分析^[5]

Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal samples used in the experiments

Sample	Proximate analysis <i>w</i> / %			Ultimate analysis <i>w</i> _{daf} / %				
	<i>M</i> _{ad}	<i>A</i> _d	<i>V</i> _{daf}	C	H	N	S	O*
XMR	28.07	10.52	45.46	66.11	2.28	1.26	2.87	27.48
XMF	2.56	3.23	45.38	75.18	4.62	1.04	2.21	16.95
XMN	9.27	0.29	66.69	69.40	4.20	3.65	1.77	20.98
XMC	8.36	0.23	55.73	71.68	4.24	3.06	1.68	19.34

* by difference

表2 实验用煤的形态硫分析

Table 2 Sulfur forms analyses of coal samples used in the experiments

Sample	Sulfur forms <i>w</i> _{daf} / %			
	<i>S</i> _t	<i>S</i> _s	<i>S</i> _p	<i>S</i> _o *
XMR	2.87	0.17	-	2.70
XMF	2.23	0.03	-	2.20
XMN	1.79	0.09	-	1.70
XMC	1.62	0.03	-	1.59

note: *S*_s: the sulfate sulfur; *S*_p: the pyritic sulfur; *S*_o: the organic sulfur; * by difference

1.2 固定床热解实验

热解实验在常压固定床反应器上进行,首先称取约0.5 g实验煤样,预置于固定床石英反应器中部的烧结板上(固定床石英反应器管长600 mm,外径宽28 mm)。以600 mL/min的高纯氮气作为热解载气进行吹扫,待反应管内的空气被完全置换。开启控温仪,以10 °C/min的升温速率从室温升至1 000 °C。生成的气相产物通过在线色谱分析检测,气体采集的起始温度为200 °C,采样时间间隔5 min。

常规气体产物使用上海灵华仪器有限公司的GC-9880A气相色谱检测分析。色谱含有两个通道和三个检测器。A通道主要用于分析检测H₂、CO、CO₂,混合气通过PorapakQs填充柱分离,TCD检测器定量分析H₂组分后,微量的CO和CO₂通过镍转化炉(转化率>95%)转化成为CH₄,再利用FID检测器进行定量分析。B通道主要用于分析检测碳氢化合物(包括CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、C₃H₈、C₃H₆、*n*-C₄H₁₀和*i*-C₄H₁₀),样品混合气通过Al₂O₃毛细管柱进行分离后,利用FID检测器定量分析。

含硫气体(H₂S和COS)通过上海海欣色谱仪器有限公司GC950气相色谱检测分析。样品气通过GDX-303玻璃填充柱进行分离后利用FPD检测器进行定量分析,实验采用北京兆格气体有限公司所配的标准气体对色谱进行标定,利用外标法对气体产物进行定量分析。

1.3 数据处理

热解产生的气相产物累积释放转化率*x_i*计算如下:

$$x_i = \sum \frac{(c_{1,i} + c_{2,i}) \times q_v \times t \times 273.15 \times M_j \times n}{2 \times 22.4 \times (273.15 + t') \times 1000 \times m} \times 100\% \quad (1)$$

$$m = m_0 \times (1 - M_{ad}) \times (1 - A_d) \times P_j \quad (2)$$

式中,*c*_{1,*i*}、*c*_{2,*i*}分别为某种气相产物在相邻采样时间段下的瞬间释放体积浓度;*q_v*为热解后气体流量,本实验载气氩气流量为600 mL/min,由于煤样热解产生的气体体积量明显小于载气流量,故这里近似认为*q_v*为600 mL/min;*t*为相邻采样间隔时间,本实验中为5 min;*M_j*为气体中含有的氢原子(氧原子或者硫原子)的摩尔质量;*n*为气体分子中含有的氢原子(氧原子或者硫原子)的个数;*t'*为实验当时的室温,单位为°C;*m*₀为实验煤样的质量;*M_{ad}*为煤样的水分含量;*A_d*为煤样的灰分含量;*P_j*为煤样中氢(氧或者硫)的干燥无灰基下的质量分数。

2 结果与讨论

煤热解产物常规气体主要包括H₂、CO、CO₂以及CH₄和少量C₂以上的碳氢化合物气体,不同气体的生成量以及最大释放温区与煤的热解特性以及部分活性官能团有着密切的关联,热解条件和煤中矿物质也会对气体产物的生成起着一定的影响作

用。为了更好地比较酸处理前后煤样热解过程中气相产物生成的变化,本实验基于煤中氢含量或者氧含量按照公式(1)来计算含氢气体和含氧气体的累积释放转化率,对热解过程中产生的气相产物分为含氢气体和含氧气体进行讨论分析。由表1可知,锡盟褐煤的总硫含量为2.87%,属于高硫褐煤。在热解过程中含硫气体的释放将会影响锡盟褐煤的高

效利用,本实验也将对含硫气体释放的影响加以分析探讨。

2.1 热解过程中 H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 的释放行为

图1为原煤及酸处理煤样热解过程中 H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 释放浓度随温度的变化,图2为1000℃热解终温下, H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 基于煤中氢含量的累积释放转化率。

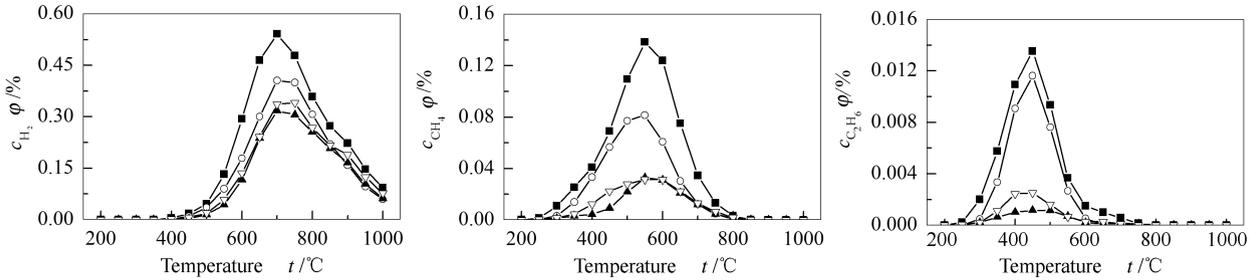


图1 原煤及酸处理煤样热解过程中 H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 释放浓度随温度的变化

Figure 1 Changes of H_2 , CH_4 and C_2H_6 release concentration during pyrolysis of raw coal and acid treatment samples with temperature

■: XMR; ○: XMF; ▲: XMN; ▽: XMC

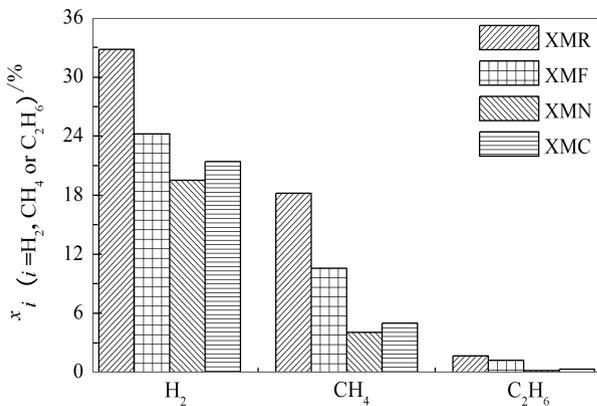


图2 原煤及酸处理煤样在1000℃热解终温下 H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 基于煤中氢含量的累积释放转化率
Figure 2 Accumulated yields of H_2 , CH_4 and C_2H_6 during pyrolysis of coal samples based on the hydrogen content in coal at the final temperature of 1000℃

由图1可知, H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 的瞬间释放浓度随着温度的升高而增加,在一定温度范围内释放浓度出现最大值后逐渐降低,但三种气体的最大释放温区有所不同。 H_2 的释放从400℃开始,在大约700℃出现最大值,之后 H_2 的浓度随着温度的升高而降低,在1000℃热解终温下仍有释放; CH_4 和 C_2H_6 的最大释放温区低于 H_2 , 分别在500~600℃和400~500℃,但 CH_4 和 C_2H_6 的200℃起始释放温度和800℃左右的完全释放温度一致。热解过程中 H_2 的生成主要来源于热解后期的自由基缩聚反应^[6,7], CH_4 等低分子的烷烃主要是由煤中有机结

构中支链脂肪烃热裂解生成,其释放行为与煤的一次脱挥发分(煤热裂解)有着密切的关联^[6]。因此, H_2 的最大释放温区在700℃左右,明显大于其他含氢气体。与原煤相比,不同酸处理煤样热解过程中三种气体的释放温区没有明显改变,存在着相似的释放规律,但其释放量的大小不同。

由图2可知, XMR的 H_2 释放量最大,酸处理煤样明显降低,其中, XMN的 H_2 释放量最小,这可能与煤中固有矿物质对热解后期自由基缩聚反应的影响较大有关,酸脱除的矿物质对 H_2 的释放具有促进作用。煤样通过 HF 处理,大部分矿物质被脱除,煤中灰分含量从10.52%降低到3.23%;再经过 HNO_3 处理后,由于 HNO_3 的强氧化性导致煤中部分含氢基团被氧化,在一定程度上降低了氢自由基的浓度,引起了 XMN 的 H_2 释放量进一步减小。对比 CH_4 和 C_2H_6 的释放曲线,它们有着与 H_2 相似的变化趋势。酸处理后烷烃的释放量也发生了明显的变化,特别是 HNO_3 处理样。由于 HNO_3 处理改变了煤中的有机结构,使得部分支链脂肪烃发生氧化,从而降低了 CH_4 等烷烃的释放量。从热分析实验数据中也可以看出,经过 HNO_3 处理的煤样的失重峰与 XMR 和 XMF 存在较大的差异^[5]。

2.2 热解过程中 CO 和 CO_2 的释放行为

原煤及酸处理煤样热解过程中生成的含氧气体 CO 和 CO_2 的释放浓度随温度的变化见图3,在1000℃热解终温下,其累积释放转化率见图4。由

图 3 可知, 酸处理后煤样的 CO 释放曲线明显不同于 XMR。对于 XMR, CO 的最大释放温区约在 700 °C, 而不同酸处理煤样的 CO 最大释放温区相近, 均在 550 °C 左右; 700 °C 之后, XMR 热解过程中 CO 的释放浓度明显高于酸处理煤样; 200 ~ 400 °C XMF 的 CO 释放量与 XMR 相近, 明显低于 XMN 和 XMC。煤中固有的矿物质在较高的温度下具有促进较为稳定的含氧有机结构分解的能力, 经过酸

处理脱除后, 矿物质的促进作用基本消除, 因此, 出现了 700 °C 后 XMR 的 CO 释放曲线不同于酸处理煤样的趋势; 而在 200 ~ 400 °C 下 XMN 和 XMC 明显高于 XMR 和 XMF, 这是由于 HNO₃ 对煤样有机结构的氧化作用所致。由图 4 可以看出, XMF 和 XMC 与原煤的释放量几乎相当, 而 XMN 明显高于其他煤样, 也证实了 HNO₃ 的氧化作用对 CO 释放的影响。

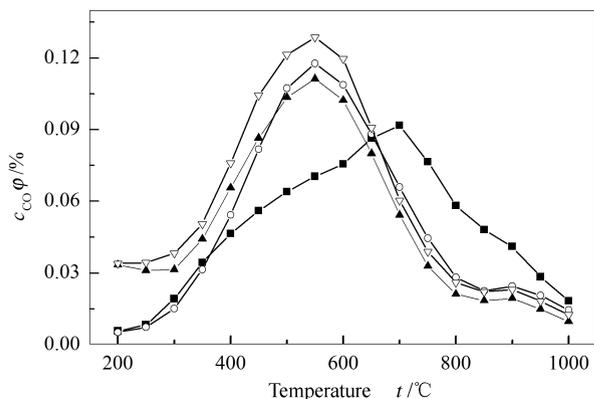


图 3 原煤及酸处理煤样热解过程中 CO 和 CO₂ 释放浓度随温度的变化

Figure 3 Changes of CO and CO₂ release concentration during pyrolysis of raw coal and acid treatment samples with temperature

■: XMR; ○: XMF; ▲: XMN; ▽: XMC

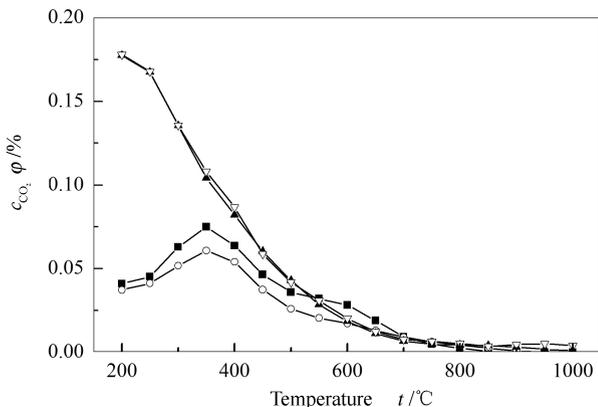


图 3 原煤及酸处理煤样热解过程中 CO 和 CO₂ 释放浓度随温度的变化

Figure 3 Changes of CO and CO₂ release concentration during pyrolysis of raw coal and acid treatment samples with temperature

■: XMR; ○: XMF; ▲: XMN; ▽: XMC

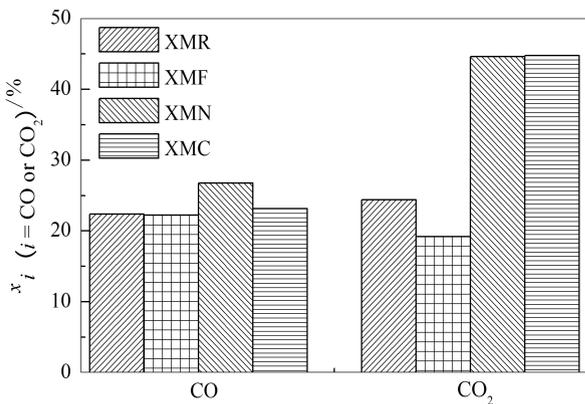


图 4 原煤及酸处理煤样在 1000 °C 热解终温下 CO 和 CO₂ 基于煤中氧含量的累积释放转化率

Figure 4 Accumulated yields of CO and CO₂ during pyrolysis of coal samples based on the oxygen content in coal at the final temperature of 1000 °C

图 3 中 CO₂ 的释放曲线与其他气体具有明显不同的趋势, 起始生成温度较低。XMR 在 200 °C 时的释放量已显著, 随着温度的升高, 在 350 °C 左右达到释放最大值; 随后逐渐减小, 在 700 °C 后的释放几乎完全。煤样经过 HF 酸溶液处理后, 随温度变化的趋势不大, 只是释放浓度略有降低, 这应该是因酸洗脱除的部分矿物质的促进作用消失引起的; HNO₃ 处理后的煤样在 200 °C 时, CO₂ 的浓度很高, 随着温

度的升高呈现逐渐降低的趋势。由图 4 还可知, 经过 HNO₃ 处理后, 1000 °C 热解终温下, XMN 和 XMC 的 CO₂ 释放量明显高于 XMR, 而 XMF 低于 XMR。在热解过程中, 煤中较活泼的醚键、羟基、羧基以及一些含氧杂环是 CO 和 CO₂ 的主要形成源。对于褐煤热解, 一般在 200 °C 开始发生脱羧基反应, 主要生成 CO₂; HNO₃ 处理后, 煤中部分有机结构被氧化形成羟基、羧基等活性基团, 在 200 °C 热解温度下, 这些基团会快速分解形成 CO₂ 而释放。原煤及逐级酸处理煤样的 FT-IR 谱图显示, 经过 HNO₃ 处理后, 羟基吸收峰明显增强^[5], 这也佐证了硝酸处理后的煤样 XMN 和进一步用盐酸处理后的煤样 XMC 在 200 °C 下 CO₂ 的大量释放由煤中部分氧化的基团羟基和羧基等引起。

2.3 热解过程中 H₂S 和 COS 的释放行为

由表 2 可知, 锡盟褐煤中硫的存在形态主要是有机硫形式, 还有少量的硫酸盐硫, 没有硫铁矿的存在。对比原煤和酸处理煤样的总硫和各种形态硫数据可以看出, 通过逐级酸处理, 锡盟褐煤总硫含量从原煤的 2.87% 下降到 1.62%, 硫酸盐硫基本上认为全部脱除, 有机硫也从原煤的 2.70% 下降到 1.59%。HNO₃ 处理后, 有机硫含量下降较为明显,

这应该是由 HNO_3 处理使部分有机硫基团氧化形成硫酸盐硫^[8], 硫酸盐进一步被酸洗脱除, 尽管硫酸盐硫的含量很小, 但 HNO_3 处理后的 XMN 中硫酸盐硫的含量比 XMF 略有增加。

图 5 为原煤及酸处理煤样热解过程中 H_2S 和 COS 的释放浓度随温度的变化, 图 6 为原煤及酸处理煤样在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热解终温下 H_2S 和 COS 基于煤中硫含量的累积释放转化率。由图 5 可知, HF 酸处理的煤样热解过程中 H_2S 的释放趋势与原煤基本一致, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现最大峰值温度, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 出现肩峰, 但其瞬间释放浓度有所增加, 图 6 中 XMF 的

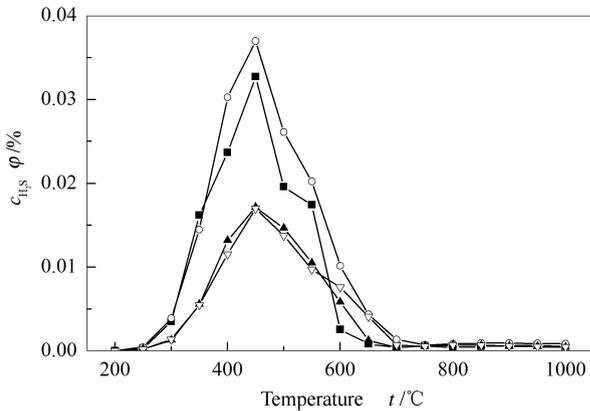


图 5 原煤及酸处理煤样热解过程中 H_2S 和 COS 释放浓度随温度的变化

Figure 5 Changes of H_2S and COS release concentration during pyrolysis of raw coal and acid treatment samples with temperature
■: XMR; ○: XMF; ▲: XMN; ▽: XMC

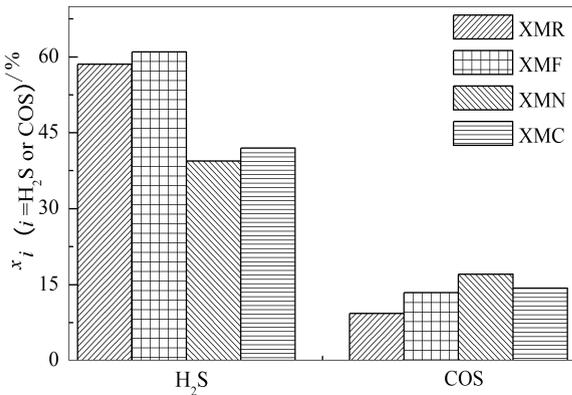
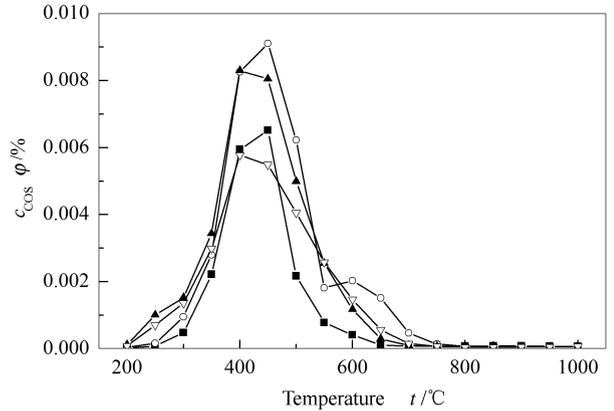


图 6 原煤及酸处理煤样在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热解终温下 H_2S 和 COS 基于煤中硫含量的累积释放转化率

Figure 6 Accumulated yields of H_2S and COS during pyrolysis of coal samples based on the sulfur content in coal at the final temperature of $1000\text{ }^\circ\text{C}$

由图 5 还可知, 热解过程中 COS 的最大释放温区和 H_2S 一致, 但对比原煤和不同酸处理煤样的 COS 释放浓度曲线, 可以发现酸处理过程对 COS 释放的影响不同于 H_2S 。逐级酸洗的三种煤样 XMF、XMN 和 XMC 的 COS 释放量均高于 XMR,

H_2S 气体累积释放量最大。这应该是因为 HF 处理脱除了煤中绝大部分固有矿物质, 一方面减弱了热解过程中固有矿物质对含硫气体的固硫作用; 另一方面 HF 对煤中固有矿物质的脱除改变了煤中的孔结构^[9], 有利于含硫气体产物的释放。对于 XMN 和 XMC 而言, H_2S 释放的最大峰值温度没有发生变化, 但肩峰消失, H_2S 的释放浓度及释放量明显降低。如前述所示, 这应该是由煤样经过 HNO_3 处理, 部分活性含硫基团被氧化成为硫酸盐而被脱除, 降低了煤中较为活泼、受热易分解的有机硫的含量所致。

尤其是 XMN。这主要是因为煤热解过程中 COS 的生成途径不同于 H_2S , COS 的生成除与 H_2S 的二次反应有关外, 主要来源于某些活泼的含氧有机硫官能团的直接分解。锡盟褐煤经过 HNO_3 处理后, 煤中部分有机硫会被氧化, 一方面形成硫酸盐硫; 另一方面也可能氧化形成含氧的有机硫官能团, 如亚砷类化合物, 这些含氧有机硫官能团在热解过程中有可能会直接分解形成 COS, 使得 XMN 热解过程中 COS 的释放量增加。

3 结论

煤热解过程中含氢气体、含氧气体和含硫气体的形成途径和机理有所不同, 导致其最大释放阶段和温区不同, 因此, 逐级酸处理对锡盟褐煤热解过程中三类气相产物的释放的影响有所不同。

热解过程中 H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 的形成途径不同, 使得其最大释放温区不同。 H_2 的最大释放温区在 $700\text{ }^\circ\text{C}$, CH_4 和 C_2H_6 的最大释放温区分别在 550 和 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。酸处理煤样热解过程中含氢气体的释放量小于原煤, 特别是 HNO_3 处理后的样品热解过

程中含氢气体的释放量下降较为明显。

酸处理使得 CO 最大释放温区从 700 °C 降低到 575 °C,且 XMN 的 CO 释放量高于另外两种煤样的释放量。原煤中 CO₂ 的释放主要发生于热解前期,最大释放温区为 350 °C,经过 HNO₃ 和 HCl 处理后 CO₂ 的释放量显著增加,且在 200 °C 释放量就达到最大。

煤样的逐级酸洗减弱了固有矿物质的固硫作用,使 XMF 煤样的 H₂S 的释放量增大,但 HNO₃ 处理使有机硫部分转化为硫酸盐而被脱除,又使 H₂S 的释放量有所下降。酸处理过程对 COS 生成的影响不同于 H₂S, HNO₃ 氧化部分有机硫形成含氧的有机硫官能团增加了 XMN 热解过程中 COS 的释放量。

参考文献

- [1] OZTAS N A, YURUM Y. Pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal. Part 1. Effect of mineral matter[J]. Fuel, 2000, **79**(10): 1221-1227.
- [2] 刘光启, 邓蜀平, 蒋云峰, 熊志建, 王敏龙, 李茜. ATP 技术用于褐煤热解提质的技术经济分析[J]. 洁净煤技术, 2007, **13**(6): 25-28. (LIU Guang-qi, DENG Shu-ping, JIANG Yun-feng, XIONG Zhi-jian, WANG Min-long, LI Qian. ATP technology tech-economic analysis on raise lignite quality[J]. Clean Coal Technology, 2007, **13**(6): 25-28.)
- [3] LIU Q R, HU H Q, ZHOU Q, ZHU S W, CHEN G H. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis[J]. Fuel, 2004, **83**(6): 713-718.
- [4] SKODRAS G, SAKELLAROPOULOS G P. Mineral matter effects in lignite gasification[J]. Fuel Process Technol, 2002, **77-78**: 151-158.
- [5] 王美君, 付春慧, 常丽萍, 谢克昌. 逐级酸处理对锡盟褐煤的结构及热解特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(8): 906-911. (WANG Mei-jun, FU Chun-hui, CHANG Li-ping, XIE Ke-chang. Effect of fractional step acid treatment process on the structures and pyrolysis characteristics of Ximeng brown coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(8): 906-911.)
- [6] 闫金定, 崔洪, 杨建丽, 刘振宇. 热重质谱联用研究兖州煤的热解行为[J]. 中国矿业大学学报, 2003, **32**(3): 311-315. (YAN Jin-ding, CUI Hong, YANG Jian-li, LIU Zhen-yu. Research on pyrolysis behavior of Yanzhou coal using TG/MS[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, **32**(3): 311-315.)
- [7] 王美君, 杨会民, 何秀风, 常丽萍. 铁基矿物质对西部煤热解特性的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2010, **39**(3): 426-430. (WANG Mei-jun, YANG Hui-min, HE Xiu-feng, CHANG Li-ping. Effect of Fe-based minerals on pyrolysis characteristics of coal from western China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2010, **39**(3): 426-430.)
- [8] ACHOLLA F V, ORR W L. Pyrite removal from kerogen without altering organic matter: The chromous chloride method[J]. Energy Fuels, 1993, **7**(3): 406-410.
- [9] 孟丽莉, 付春慧, 王美君, 常丽萍. 碱金属碳酸盐对褐煤程序升温热解过程中 H₂S 和 NH₃ 生成的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(2): 138-142. (MENG Li-li, FU Chun-hui, WANG Mei-jun, CHANG Li-ping. Effect of alkali carbonates on the formation of H₂S and NH₃ during temperature programmed pyrolysis of brown coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(2): 138-142.)