

基于傅里叶红外光谱的高温煤焦 表面化学结构特性分析

李庆钊¹, 林柏泉¹, 赵长遂², 武卫芳²

- (1. 煤炭资源与安全开采国家重点实验室(中国矿业大学), 江苏省 徐州市 221008;
2. 东南大学能源与环境学院, 江苏省 南京市 210096)

Chemical Structure Analysis of Coal Char Surface Based on Fourier-Transform Infrared Spectrometer

LI Qingzhao¹, LIN Baiquan¹, ZHAO Changsui², WU Weifang²

- (1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining (China University of Mining & Technology), Xuzhou 221008, Jiangsu Province, China;
2. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: Coal char samples, partly burnt under different environments and temperatures, were prepared using a drop tube furnace with the combustion conditions similar to those in actual pulverized-coal boiler furnace. Micro structures and chemical groups of coal char surfaces were analyzed based on Fourier-transform infrared (FTIR) analyzer. Research results show that chemical structure such as C—H and C—O groups would be released combined with volatile matters emission during pyrolysis or combustion process. Especially for group contained O— and aliphatic structure, it would be eliminated clearly during thermal process, presented decreased FTIR spectrum peaks. Compared with aromatic groups, aliphatic structures would be decomposed easily, which caused increases of the relative contents of aromatic carbon and the aromaticity (f_a) of thermal treated chars. For chars prepared under CO₂ environments, the ratio of aromatic hydrogen and aliphatic hydrogen (H_{ar}/H_{al}) and aromaticity (f_a) were always smaller than chars prepared in N₂ environments. It can be concluded that thermal treated environments and temperature may be the key factors which effect chemical groups emission process and prepared chars reactivity.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973 项目)(2006CB705806); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2010QNA05); 中国矿业大学人才引进资助项目; 中国矿业大学青年教师启航计划资助项目。

The National Basic Research Program of China (973 Program) (2006CB705806); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (2010QNA05); The Financial Support for Imported Talents of CUMT; The Special Funds of “Sailing Plan” for Young Teachers by CUMT.

KEY WORDS: O₂/CO₂ environment; coal char; pyrolysis/combustion; Fourier-transform infrared (FTIR); chemical structure

摘要: 采用热力工况与实际煤粉炉相近的沉降炉, 获取了不同环境气氛下的煤焦试样, 采用傅里叶变化红外(Fourier-transform infrared, FTIR)光谱仪测定固体颗粒试样的表面微化学结构及官能团, 通过 FTIR 谱图的分峰拟合处理, 对煤样表面化学结构变化特征进行半定量分析。实验结果显示, 热解及燃烧过程中所有的 C—H、C—O 类官能团基本均会随着挥发分一起析出, 特别是含 O 及脂肪类结构基本消失, 所属波段的吸收峰的强度均不同程度的有所减弱。无论热解还是燃烧过程, 与芳氢相比煤焦中的脂肪类氢、碳基团更容易分解而析出, 表现为试样中芳碳相对含量增加, 煤样表现的芳香度(f_a)升高。在高浓度的 CO₂ 气氛下, 由于 CO₂ 对煤焦颗粒的气化效应, 颗粒的实际温度较 N₂ 气氛时降低, 使得煤焦中有机物的分解及析出过程有所延缓, 表现为 CO₂ 气氛下颗粒的芳氢与脂氢比(H_{ar}/H_{al})以及芳香度(f_a)稍低于 N₂ 气氛时的情况。研究推断热解气氛及温度是影响有机组分分解及煤焦活性的关键因素。

关键词: O₂/CO₂ 气氛; 煤焦; 热解/燃烧; 傅里叶红外; 化学结构

0 引言

O₂/CO₂ 燃烧技术是一种既能直接获得高浓度 CO₂ 又能综合控制燃煤污染物排放的新一代燃烧技术, 近些年已引起学术界和技术界的高度关注^[1-6]。

不同的研究者均发现 O_2/CO_2 气氛下高浓度 CO_2 的存在对煤粉的燃烧有着明显影响, O_2/CO_2 气氛下煤粉火焰传播速度较低^[7], 火焰不稳定且颜色发黑, 未燃尽碳含量较高^[8]。因此, 深入了解和掌握 O_2/CO_2 气氛下煤粉的燃烧特性, 将成为燃烧设备设计以及燃烧过程改善的必要前提。

煤的燃烧过程包含了诸多发生在颗粒表面的复杂的多相物理化学过程。研究煤焦表面的物理化学结构及其在燃烧过程中的变化情况, 对于认识和改善煤焦的燃烧过程以及污染物的生成控制都有着极重要的意义^[9-11]。

傅里叶红外(Fourier- transform infrared, FTIR)分析是一种微区分析技术, 其测试样品不受晶质和非晶质限制, 在煤显微组分的研究中, 依据对红外光谱图上吸收带的分析, 可从中了解煤中有机质的化学结构及其变化。Ibarra 等^[12]采用 FTIR 技术研究发现液化过程中煤的结构的变化特性, 指出了芳香度随气化进程的变化规律。Rubiera 等^[13]采用红外法也发现煤的化学结构对其燃烧特性具有极其重要的影响。在碳材料的低温氧化过程中 Koch 等^[14]采用红外光谱法研究发现碳材料的化学结构呈现一定的变化规律。而在国内, 研究者主要借助 FTIR 来研究分析煤的煤化程度、煤岩组成和煤的成因类型等^[15-20]。

本文采用傅里叶变化红外光谱仪研究不同高温热气氛条件下煤焦表面化学结构的变化特性, 为深入认识煤焦在 O_2/CO_2 气氛条件的燃烧特性提供理论依据。

1 实验设备及样品

1.1 煤焦试样的制备

本实验测试的 2 种煤焦试样(龙岩无烟煤焦和贵州烟煤焦)的制备是在沉降炉快速升温的条件下进行的, 其中制焦温度 1 473 K, 炉内气氛分别为 100% N_2 、100% CO_2 、5% $O_2/95\%N_2$ 、5% $O_2/95\%CO_2$ 以及 10% $O_2/90\%N_2$ 、10% $O_2/90\%CO_2$, 煤焦在炉内

的停留时间约为 1.15s, 其中原煤的元素分析及工业分析见表 1(沉降炉简介详细可见文献[21])。

1.2 煤焦表面化学结构的 FTIR 测定

煤焦红外光谱的分析采用溴化钾(KBr)压片法进行测量, 将实验中所取的燃煤半焦试样与干燥处理后的 KBr 以 1:120 的质量配比一起放入玛瑙研钵内, 充分磨细并使之混合均匀, 采用压片模具和油压机将样品压制成 0.1~1.0mm 厚的薄片, 置于红外光谱仪测试室的样品架上进行测试。

FTIR 的测试工作在德国 BRUKER 公司生产的 VECTOR22 型红外光谱分析仪上进行, 测试条件为: 光通量 15 000, 光谱范围 400~4 000 cm^{-1} , 仪器分辨率为 4 cm^{-1} , 样品扫描次数为 32 次, 同时对空白 KBr 片 32 次的背景扫描, 以获得扣除背景影响的高质量光谱。

2 实验结果与分析

2.1 煤焦表面 FTIR 的测试结果及其定性分析

按照前述的固体试样红外测试方法, 部分工况下煤焦 FTIR 的测试结果如图 1—3 所示。从结果可以看出, 快速升温热解(气化)过程对煤焦的表面化学结构有极大的影响。根据红外定量分析的朗伯比尔定律: $A = \lg(1/T) = Kbc$ (即吸光度 A 与含有吸光介质的物质浓度 c 及吸收层厚度 b 成正比), 从定性分析的角度来看, FTIR 谱峰的相对强度在某种程度上反应了其所含有的物质(官能团)的浓度。从图 1 可以看出, 高变质程度的龙岩无烟煤中芳香类化合物(900~700 cm^{-1})的吸收峰强度明显高于贵州烟煤中的情况; 同时, 龙岩无烟煤中脂肪类 C—H(3 000~2 700 cm^{-1})的含量较少, 相对而言其在贵州烟煤中含量较高。在绝氧热处理的过程中, 脂肪类 C—H 物质基本随挥发分物质的析出消失殆尽^[22], 因此煤焦中此波段的 FTIR 谱图基本较为平坦。从 2 种原煤含氧基团(1 800~1 000 cm^{-1})的吸光度而言, 烟煤中含氧基团的含量稍高于无烟煤的情况, 煤中含氧基团的存在一方面反映了该煤种的低变质程度,

表 1 煤样的元素分析与工业分析

Tab. 1 Ultimate and proximate analysis of coal samples

煤种	元素分析/%					工业分析/%				$Q_{net,ar}/(MJ/kg)$
	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	FC_{ad}	V_{daf}	A_{ad}	M_{ad}	
龙岩无烟煤(LY)	55.65	1.31	0.23	0.52	2.74	54.43	6.02	38.23	1.32	24.64
贵州烟煤(GZ)	61.46	3.57	3.04	0.70	4.26	49.68	23.35	25.52	1.45	23.95

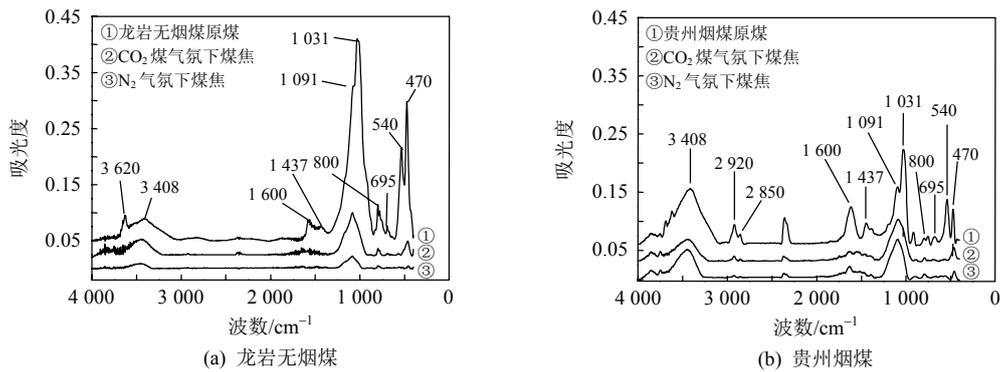


图1 原煤与不同气氛热解煤焦的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of raw coal and its chars obtained from different environments

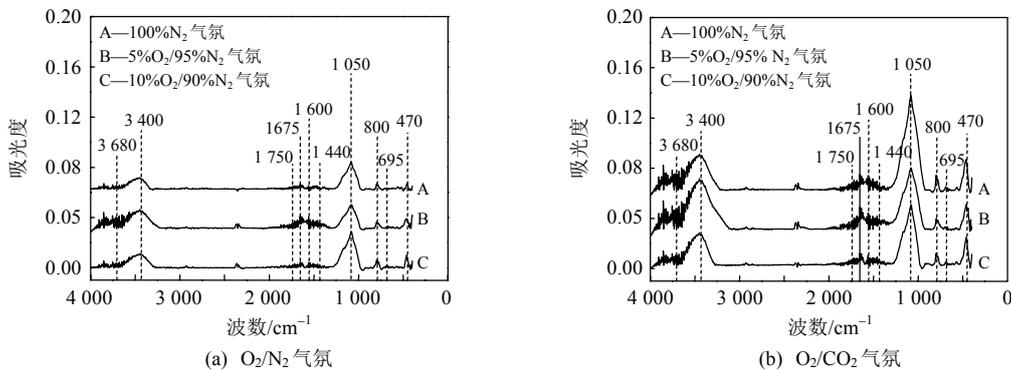


图2 不同气氛下龙岩无烟煤焦的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of LY anthracite chars obtained from different environment

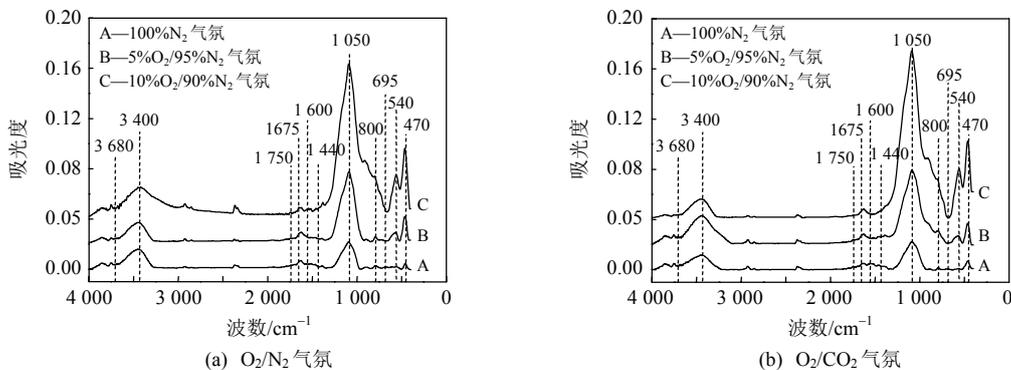


图3 不同气氛下贵州烟煤焦的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of GZ bituminous coal chars obtained from different environment

另一方面,其也增加了煤的氧化反应活性^[23]。从总体来看,热解过程中所有的C—H、C—O类官能团基本都会随着挥发分而一起析出,特别是含O及脂肪类结构基本消失,表现为所属波段的吸收峰的强度均不同程度的有所减弱,煤焦官能团的变化在一定程度上反应了煤焦的氧化反应活性。

对比图2、图3中2种气氛下的煤焦的红外谱图,可以发现特定位置区域(如芳香类苯环面外振动区域 $900\sim 700\text{ cm}^{-1}$)峰的吸光强度存在显著的差

异,而此则意味着其中相应物质含量的差异,从某种意义上也反映了热解气氛的不同对煤焦结构的影响。至于不同含 O_2 气氛下热处理时煤焦结构的差异基本与此类似,其主要差别多集中于此低波数区($900\sim 700\text{ cm}^{-1}$)。

2.2 煤焦表面红外谱峰的归属及解叠

为了对各种煤样 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波数区进行具体的分析,把整个红外光谱图划分为4个部分。分别为煤中的羟基吸收峰($3600\sim 3000\text{ cm}^{-1}$)、脂肪烃

吸收峰($3\ 000\sim 2\ 700\ \text{cm}^{-1}$)、含氧官能团吸收峰($1\ 800\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$)和芳香烃的吸收峰($900\sim 700\ \text{cm}^{-1}$),

有关煤中各官能团的 FTIR 吸收峰的归属如表 2 所示^[24]。

表 2 煤结构中各官能团的 FTIR 吸收峰归属
Tab. 2 Bands assignment of FTIR absorptive peaks of coal structure

序号	吸收峰波数/ cm^{-1}		吸收峰的振动形式及其对应结构
	位置	波动范围	
1	3 680	3 685~3 600	游离的 OH, 判断醇类、酚类和有机酸类的重要依据
2	3 550	3 600~3 500	OH 自缔合氢键, 醚 O 与 OH 形成的氢键
3	3 400	3 550~3 200	酚、醇、羧酸、过氧化物、水中的 OH 伸缩振动
4	3 330	3 350~3 310	NH_2 、NH 键(游离或缔合)伸缩振动
5	3 030	3 050~3 030	芳香次甲基 CH 的伸缩振动
6	2 950	2 975~2 950	环烷或脂肪族中的 CH_3 反对称伸缩振动
7	2 920	2 935~2 915	环烷或脂肪族中的亚甲基 CH_2 反对称伸缩振动
8	2 870	2 875~2 860	CH_3 对称伸缩振动
9	2 850	2 860~2 840	环烷或脂肪族中的次甲基 CH_2 对称伸缩振动
10	2 560	2 600~2 550	SH 键的伸缩振动
11	1 750	1 770~1 720	脂肪族中酸酐 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动
12	1 700	1 715~1 690	羧基 COOH 的伸缩振动, 是判断羧基的特征频率
13	1 675	1 690~1 660	醌中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动
14	1 600	1 605~1 595	芳香 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动, 是苯环的骨架振动
15	1 470	1 480~1 465	环烷或脂肪族中的次甲基 CH_2 反对称变形振动
16	1 440	1 460~1 435	CH_3 反对称变形振动, 是 CH_3 基的特征吸收
17	1 380	1 385~1 370	CH_3 对称弯曲振动
18	1 320	1 338~1 260	$\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动
19	1 150	1 160~1 120	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动
20	1 110	1 120~1 080	$\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动
21	1 050	1 060~1 020	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 或 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动
22	950	979~921	羧酸中 OH 弯曲振动
23	870	900~850	单个 H 原子被取代的苯环中 CH 的面外变形振动
24	820	825~800	3 个相邻 H 原子被取代的苯环中 CH 的面外变形振动
25	750	770~730	5 个相邻 H 原子被取代的苯环中 CH 的面外变形振动
26	720	740~730	正烷烃侧链上骨架 $(\text{CH}_2)_n$ 的面内摇摆振动

由于煤中的许多官能团的吸收带都对红外光谱有贡献, 波段既宽且广, 很容易在某一位置产生多个谱峰的叠加, 叠加量的多少在红外光谱图上无法直接考察, 也难以确定某一位置的官能团的吸收强度。因此, 需要使用数据处理工具对其叠加峰进行谱图的分解处理并进行谱峰曲线的拟合, 进而计算吸收峰的强度, 从而了解煤样的性质。本文中煤(煤焦)FTIR 谱图叠加峰的分解主要通过数据软件 Origin 8.0 来进行, 拟合过程根据各个谱图的二阶导数来确定初始解叠峰的大概位置和数目, 通过选取合适的峰形函数(Lorentzian 或 Gaussian), 以最小二乘法迭代求解各个单峰的位置、峰宽、峰面积等相关参数。为了获得较好的拟合效果, 不同波段内分

峰的个数主要参照相关文献推荐的结果, 如芳香类 $\text{C}-\text{H}$ 段($900\sim 700\ \text{cm}^{-1}$): 6(煤)和 9(焦); 含氧官能团($1\ 800\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$): 16~19 个; 脂肪类 $\text{C}-\text{H}$ 段($3\ 000\sim 2\ 700\ \text{cm}^{-1}$): 5(煤)和 8(焦)等^[25-26]。此处以龙岩无烟煤原煤的 FTIR 谱图的处理为例给出了谱峰分离及拟合情况, 相应的峰拟合处理的结果如图 4 所示, 其余工况各种煤焦的处理基本方法类似, 在后续的进一步分析中将不再赘述。

2.3 煤焦表面的红外光谱参数的定量分析

根据红外谱峰的解叠结果, 本部分采用 Solomon^[27-28] 和 Iberra^[25] 提出的芳氢与脂氢比 ($H_{\text{ar}}/H_{\text{al}}$) 以及芳香度 (f_{a}) 来描述煤成焦过程中大分子结构的变化情况。

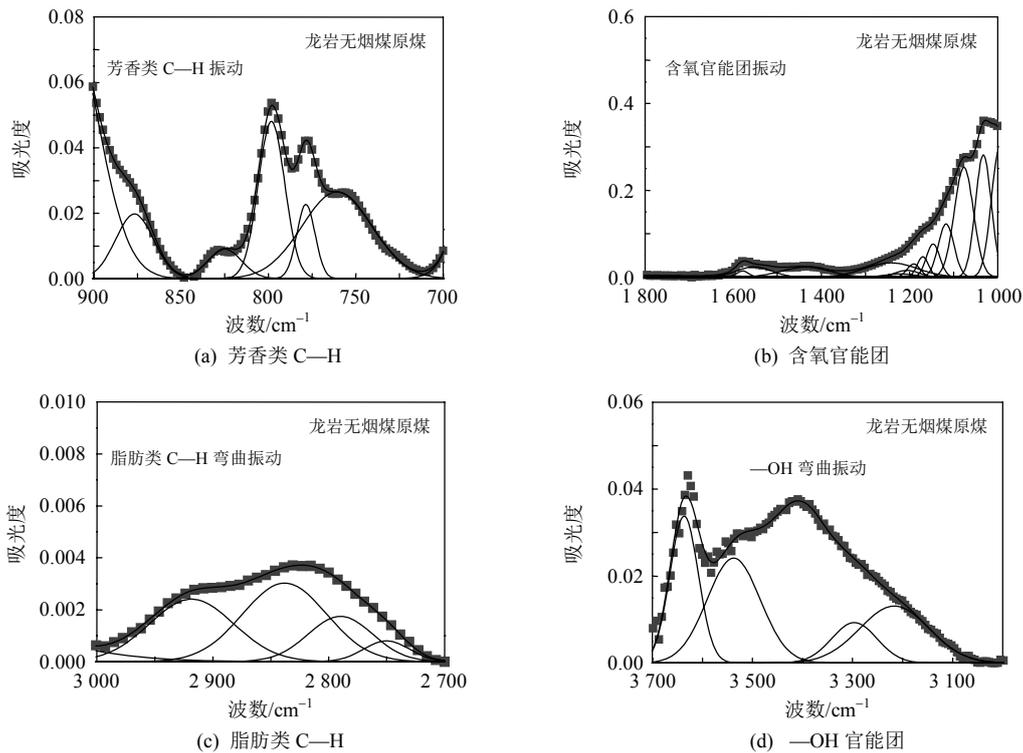


图4 龙岩无烟煤不同波段 FTIR 谱图的分峰拟合情况

Fig. 4 Curve-fitted FTIR spectrum of the different bands for LY anthracite coal

芳氢和脂氢的含量可根据吸光度由下式求得:

$$\begin{cases} H_{ar} = \frac{A_{ar}}{a_{ar}} \\ H_{al} = \frac{A_{al}}{a_{al}} \end{cases} \quad (1)$$

式中: A_{ar} 和 A_{al} 分别为芳氢($900\sim 700\text{ cm}^{-1}$)和脂氢($3000\sim 2700\text{ cm}^{-1}$)波段内吸光度的积分面积; a_{ar} 和 a_{al} (消光系数)用于将吸光度积分面积转化为浓度含量。对于褐煤和次烟煤来讲, a_{ar} 为 541 cm^{-1} , a_{al} 为 710 cm^{-1} ; 对于烟煤及煤焦来讲, a_{ar} 为 684 cm^{-1} 和 a_{al} 为 744 cm^{-1} 。

芳香度的计算由 Brown 和 Ladner^[29]提出的公式求得:

$$f_a = 1 - C_{al}/C \quad (2)$$

$$C_{al}/C = [(H_{al}/H) \cdot (H/C)] / (H_{al}/C_{al}) \quad (3)$$

式中: C_{al}/C 为脂肪碳的含量; H/C 为氢碳原子数之比, 可由元素分析求得; H_{al}/H 为总氢中脂氢所占的比例; H_{al}/C_{al} 为脂类基团中的氢碳比, 对于煤来讲一般取为 $1.8^{[25]}$ 。

相关的参数计算结果如表 3、表 4 所示。可以看出, 无论热解还是燃烧过程, 煤焦中的脂肪类氢、碳基团更容易分解而析出, 表现为试样中脂氢(H_{al})

及芳氢(H_{ar})的含量显著降低, 芳碳相对含量显著增加, 试样的芳香度(f_a)明显升高。

总体来看, 不同气氛下 2 种煤焦的表面化学结构参数表现出类似的变化规律, 但其变化的幅度存在较大的差异, 如龙岩无烟煤在 $100\%N_2$ 热解时芳香度(f_a)由原煤的 0.907 增加至 0.946 , 而在 $100\%CO_2$ 气氛时则为由原煤的 0.907 增加至 0.936 ; 当气氛中含有氧气存在时, 如 $5\%O_2/95\%N_2$ 气氛下焦样的芳香度(f_a)为 0.976 , 而 $5\%O_2/95\%CO_2$ 气氛下焦样的芳香度(f_a)却为 0.962 。于此同时, 贵州烟煤的焦样亦表现出类似的规律。其主要原因在于, 在高浓度的 CO_2 气氛下, 由于 CO_2 对煤焦颗粒的气化效应, 颗粒的实际温度较 N_2 气氛时降低, 使得煤焦中有机物的分解及析出过程有所延缓, 此外, 气化反应的发生过程也伴随了脂链断裂和芳环被氧化而断开的过程, 综合作用表现为 CO_2 气氛下颗粒的芳氢与脂氢比(H_{ar}/H_{al})稍低于 N_2 气氛时的情况, 其相应的芳香度也有所降低。由此可知, 燃烧气氛改变的关键是影响了煤焦反应的外在物理环境(颗粒温度及有机物分解析出气态产物的扩散特性), 可以推断, 温度、气氛及气化过程等则是影响其有机物分解析出的关键因素。

表 3 龙岩无烟煤(焦)的红外结构参数

Tab. 3 Structure parameters deduced from FTIR for LY anthracite coal (chars)

样品	H/C	H _{ar} /%	H _{al} /%	H _{ar} /H _{al}	H _{al} /H	C _{al} /%	C _{ar} /%	H _{ar} /C _{ar}	f _a
LY 原煤	0.282	0.531	0.779	0.68	0.594	5.19	50.5	0.126	0.907
100%N ₂ 焦	0.225	0.634	0.474	1.34	0.428	3.16	55.9	0.136	0.946
100%CO ₂ 焦	0.221	0.589	0.546	1.08	0.481	3.64	56.9	0.122	0.936
5%O ₂ /95%N ₂ 焦	0.195	0.697	0.193	3.61	0.217	1.29	53.4	0.157	0.976
5%O ₂ /95%CO ₂ 焦	0.206	0.652	0.318	2.05	0.328	2.12	54.3	0.144	0.962

表 4 贵州烟煤(焦)的红外结构参数

Tab. 4 Structure parameters deduced from FTIR for GZ bituminous coal (chars)

样品	H/C	H _{ar} /%	H _{al} /%	H _{ar} /H _{al}	H _{al} /H	C _{al} /%	C _{ar} /%	H _{ar} /C _{ar}	f _a
GZ 原煤	0.697	1.27	2.29	0.552	0.643	15.3	46.1	0.331	0.751
100%N ₂ 焦	0.212	0.725	0.260	2.79	0.264	1.73	53.9	0.161	0.962
100%CO ₂ 焦	0.196	0.654	0.263	2.48	0.287	1.75	54.4	0.144	0.948
5%O ₂ /95%N ₂ 焦	0.188	0.462	0.153	3.02	0.249	1.02	38.2	0.145	0.973
5%O ₂ /95%CO ₂ 焦	0.265	0.635	0.232	2.73	0.267	1.54	37.6	0.202	0.960

3 结论

本文采用傅里叶变换红外光谱仪对沉降炉上所获取的煤焦试样进行了测试,从微观角度分析了煤焦的表面化学结构特性。主要结论如下:

1) 热解及燃烧过程中所有的 C—H、C—O 类官能团基本均会随着挥发分而一起析出,特别是含 O 及脂肪类结构基本消失,表现为所属波段的吸收峰的强度均不同程度的有所减弱,煤焦官能团的变化在一定程度上反应了煤焦的氧化反应活性;

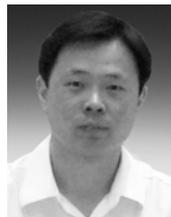
2) 无论热解还是燃烧过程,煤焦中的脂肪类氢、碳基团更容易分解而析出,表现为试样中芳碳相对含量增加,焦样表现的芳香度升高。

3) 在高浓度的 CO₂ 气氛下,由于 CO₂ 对煤焦颗粒的气化效应,颗粒的实际温度较 N₂ 气氛时降低,使得煤焦中有机物的分解及析出过程有所延缓,表现为 CO₂ 气氛下颗粒的芳氢与脂氢比(H_{ar}/H_{al})稍低于 N₂ 气氛时的情况,其相应的芳香度也有所降低。

参考文献

- [1] Goldthorpe S H, Cross P J, Davison J E. System studies on CO₂ abatement from power plant[J]. Energy Conversion & Management, 1992, 33(5-8): 459-466.
- [2] Nakayama S, Noguchi Y. Pulverized coal combustion in O₂/CO₂ mixtures on a power plant for CO₂ recovery [J]. Energy Conversion & Management, 1992, 33(5-8): 379-386.
- [3] Yamadea T, Kiga T, Okaua M. Characteristics of pulverized-coal combustion in CO₂ recovery power plant applied O₂/CO₂[J]. JSME International Journal, 1998, 41(4): 1017-1022.
- [4] Tan Yewen, Croiset E, Douglas Mark A, et al. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas[J]. Fuel, 2006, 85(4): 507-512.
- [5] Klas A, Filip J. Process evaluation of an 865MWe lignite fired O₂/CO₂ power plant[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47(18-19): 3487-3498.
- [6] Chen Jyhcherg, Liu Zhenshu, Huang Jiansheng. Emission characteristics of coal combustion in different O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/RFG atmosphere[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1-2): 266-271.
- [7] Kiga T, Takano S, Kimura N, et al. Characteristic of pulverized-coal combustion in the system of oxygen/recycled flue gas combustion[J]. Energy Conversion & Management, 1997, 38(Suppl): 129-134.
- [8] Kimura N, Omata K, Kiga T, et al. The characteristics of pulverized coal combustion in O₂/CO₂ mixtures for CO₂ recovery[J]. Energy Conversion & Management, 1995, 36(6-9): 805-808.
- [9] Bar-Ziv E, Kantorovich II. Mutual effects of porosity and reactivity in char oxidation[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2001, 27(6): 667-697.
- [10] Yu J L, 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.
- [11] 费华, 胡松, 向军, 等. 煤焦高温反应性非线性特征分析[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(23): 34-39.

- Fei Hua, Hu Song, Xiang Jun, et al. Study on nonlinear characteristics of coal char reaction under high temperatures[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(23): 34-39(in Chinese).
- [12] Ibarra J V, Muñoz E, Moliner R. FTIR study of coal structure during the coalification process [J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(6/7): 725-735.
- [13] Rubiera F, Arenillas A, Pevida C, et al. Coal structure and reactivity changes induced by chemical demineralization [J]. Fuel processing technology, 2002, 79(3): 273-279.
- [14] Koch A, Krzton A, Finqueneisel G, et al. A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy[J]. Fuel, 1998, 77(6): 563-569.
- [15] 据宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 构造煤结构成分应力效应的傅里叶变换红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(8): 1216-1220.
- Ju Yiwen, Jiang Bo, Hou Quanlin, et al. FTIR spectroscopic study on the stress effect of compositions of macromolecular structure in tectonically deformed coals [J]. Spectroscopic and Spectral Analysis, 2005, 25(8): 1216-1220 (in Chinese).
- [16] 张葵, 孙旭光. 新疆吐哈盆地侏罗纪煤生烃模式的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1): 61-66.
- Zhang Rui, Sun Xuguang. FTIR study on the hydrocarbon-generation mode of jurassic coals from turpan-hami basin, Xinjiang[J]. Spectroscopic and Spectral Analysis, 2008, 28(1): 61-66 (in Chinese).
- [17] 余海洋, 孙旭光. 江西乐平晚二叠世煤成烃机制红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 858-862.
- Yu Haiyang, Sun Xuguang. Research on hydrocarbon-generation mechanism of upper permian coals from leping, jiangxi, based on infrared spectroscopy [J]. Spectroscopic and Spectral Analysis, 2007, 27(5): 858-862 (in Chinese).
- [18] 石金明, 孙路石, 向军, 等. 兖州煤气化半焦表面官能团特征试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(5): 17-22.
- Shi Jinming, Sun Lushi, Xiang Jun, et al. Experimental study on surface function groups characteristics of Yanzhou Semi-cokes of gasification[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(5): 17-22(in Chinese).
- [19] 张守仁. 造山带外缘煤的演化特性研究及应用[D]. 北京: 中国矿业大学, 2001.
- Zhang Shouren. Evolution research and application of coal in orogenic belt[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, 2001(in Chinese).
- [20] Sun Qinglei, Li Wen, Chen Haokan, et al. The variation of structural characteristics of macerals during pyrolysis[J]. Fuel, 2003, 82(6): 669-676.
- [21] 李庆钊, 赵长遂, 武卫芳, 等. 高浓度 CO₂ 气氛下煤粉的燃烧及其孔隙特性[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(32): 35-41.
- Li Qingzhao, Zhao Changsui, Wu Weifang, et al. Pulverized coal combustion under high CO₂ environment and its porosity characteristics[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(32): 35-41(in Chinese).
- [22] Jones J M, Pourkashanian M, Rena C D, et al. Modelling the relationship of coal structure to char porosity[J]. Fuel, 1999, 78(14): 1737-1744.
- [23] 余明高, 贾海林, 于水军, 等. 乌达烟煤微观结构参数解算及其与自燃的关联性分析[J]. 煤炭学报, 2006, 31(5): 610-614.
- Yu Minggao, Jia Hailin, Yu Shuijun, et al. Calculation of micro-structure parameter of Wuda bituminous coal and relationship-analysis between coal structure and coal spontaneous combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(5): 610-614(in Chinese).
- [24] Petersen H I, Rosenberg P, Nytoft H P. International Journal of Coal Geology, 2008, 74(2): 93-113.
- [25] Ibarra J V, Moliner R, Bonet A. FIR investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis[J], Fuel, 1994, 73(6): 918-924.
- [26] Koch A, Krzton A, Finqueneisel G. A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy[J]. Fuel, 1998, 77(6): 563-569.
- [27] Solomon P R, Carangelo R M. FTIR analysis of coal.1. Techniques and determination of hydroxyl concentrations[J]. Fuel, 1982, 61(7): 663-669.
- [28] Solomon P R, Carangelo R M. FTIR analysis of coal.2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration [J]. Fuel, 1988, 67(2): 949-959.
- [29] Brown J K, Lander W R. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. II, A comparison with infrared measurement and the conversion to carbon structure[J]. Fuel, 1960, 39(6): 87-96.



李庆钊

收稿日期: 2011-04-20。

作者简介:

李庆钊(1979), 男, 博士, 讲师, 主要从事煤矿安全中与工程热物理相关交叉学科的教学与科研工作, qingzhaolee@yahoo.com.cn。

(责任编辑 车德竞)