

典型神华煤/焦官能团分布差异和反应性对比分析

向柏祥^{1,2}, 熊小鹤², 卢旭超², 黄 军¹, 吕钊敏², 谭厚章²

(1. 神华国华(北京)电力研究院有限公司 北京 100025; 2. 西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室 陕西 西安 710049)

摘要: 神华煤储量巨大, 因其良好的着火和燃尽特性, 已成为我国主要的动力用煤之一, 年消耗量超过我国煤炭总消耗量的 1/10。神华煤种类较多, 按灰熔点可分为高灰熔点的系列如石炭煤和准格尔煤, 低灰熔点的系列如神混煤, 低灰熔点煤产量大, 一般是电厂的主烧煤种, 为防止结渣, 电厂多以低熔点煤和高熔点煤按 7:3 或 8:2 比例进行掺配混烧。目前的研究关注神华煤的工程燃用较多, 而针对不同种类神华煤的微观差异性关注较少, 选取神混、石炭 2 种典型的神华煤, 采用红外光谱技术对其原煤和煤焦的官能团分布进行了表征比较, 研究发现, 神混、石炭 2 种烟煤的官能团分布相似, 均存在 C=C 和 C≡C、—CH₃、—CH₂ 等烷烃基团以及含 N、含 S 基团; 从红外吸收峰强度看, 石炭煤官能团要高于神混煤。受热成焦后, 神混焦的 —CH₃、—CH₂ 以及芳香碳碳双键等官能团吸收峰强度明显高于石炭焦。神混、石炭原煤脂肪链长接近, 但石炭焦脂肪链长显著增加, 而神混焦脂肪链长变化并不明显。通过扫描电镜观察到神混煤存在明显的相互交替的条带状煤岩结构, 高温成焦后碳的晶体结构变得有序, 孔隙结构明显增加。通过热重反应器对神混、石炭 2 种煤焦的氧化活性进行了比较, 发现神混焦的反应活性明显高于石炭焦, 神混焦更易燃尽。因此, 从燃烧特性比较看, 选用神混作为主力燃用煤种是合适的。

关键词: 官能团分布; 反应活性; 红外光谱; 热重

中图分类号: TK16 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2020)06-0126-06

Comparative analysis on distribution difference and reactivity of the typical Shenhua coals/coke functional groups

XIANG Baixiang^{1,2}, XIONG Xiaohe², LU Xuchao², HUANG Jun¹, LYU Zhaomin², TAN Houzhang²

(1. Shenhua Guohua(Beijing) Electric Power Research Institute Co., Ltd., Beijing 100025, China; 2. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Because of enormous reserves, good ignition and burnout characteristics, Shenhua coal has become a kind of important power coal used in China. The annual consumption is more than ten percent of the gross coal consumption. There are many kinds of Shenhua coal, which can be divided into high ash fusion point (e.g., Carboniferous, Junggar coal) and low ash fusion point (e.g., Shenhun) in terms of ash fusion temperature. The output of low ash melting point coal is large, which is generally the main coal for power plant. However, in order to prevent slagging, the high and low ash fusion coal are blended in appropriate proportions (e.g., 7:3, 8:2). To date, the researches mainly focused on the engineering application of Shenhua coal, whereas the investigation on the microstructure difference of different Shenhua coal has rarely been reported. Thus, two typical Shenhua coals, such as Shenhun coal and Carboniferous coal, were selected to characterize and compare the functional group distribution of raw coal and coal char by infrared spectroscopy in this work. The results show that the distribution of the functional group in Shenhun coal is similar to that in Carboniferous coal. Both Shenhun and Carboniferous coal find the alkane group, including carbon-carbon double bond, carbon-carbon triple bond, methyl and methylene group, the nitrogen-containing and sulfur-containing groups. In term of FTIR absorption strength, the functional groups of Carboniferous coal is higher than that of

收稿日期: 2020-02-06; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20020601

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0604203)

作者简介: 向柏祥(1986—), 男, 重庆人, 博士研究生, 研究方向为煤粉超低 NO_x 燃烧技术。E-mail: 20035058@chnenergy.

com.cn. 通讯作者: 谭厚章 教授。E-mail: hzt@xjtu.edu.cn

引用格式: 向柏祥, 熊小鹤, 卢旭超, 等. 典型神华煤/焦官能团分布差异和反应性对比分析[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 126-131.

XIANG Baixiang, XIONG Xiaohe, LU Xuchao, et al. Comparative analysis on distribution difference and reactivity of the typical Shenhua coals/coke functional groups[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 126-131.



移动阅读

Shenhun coal. However, FTIR absorption strength measurements show that the carbon-carbon double bond, methyl and methylene group in Shenhun char is higher than that in Carboniferous char. This is probably because the fatty chain in Shenhun and Carboniferous coal are almost of the same length. The length of fatty chain of Carboniferous char increases significantly, meanwhile, that of Shenhun char shows little change. In addition, it is observed by SEM that there is obviously alternative banded rock-coal structure in Shenhun coal. However, the crystalline structure becomes in order and the pore structure increases significantly after coking. The oxidation activity of Shenhun coke and Carboniferous char was compared by thermogravimetric reactor. Additionally, it is found that the reactivity of Shenhun char is obviously higher than that of Carboniferous char and Shenhun coke is more flammable. Therefore, from the comparison of combustion characteristics, it is appropriate to choose Shenhun as the main fuel coal.

Key words: functional groups distribution; reactivity; FTIR; thermogravimetry

0 引言

神华煤主要是神府东胜侏罗纪煤,神府东胜煤田位于鄂尔多斯侏罗系聚煤盆地,该聚煤盆地预测地质储量7.630亿t,探明地质储量1.496亿t,约占全国煤炭总储量的1/6。神华煤年消耗量超过我国煤炭总消耗量的1/10,是我国主要的动力用煤之一。在神华煤的销售体系中,分为神混煤、石炭煤、准格尔煤等。其中神混煤主要产自神府东胜煤田,具有易着火、易燃尽、低硫分等优点,但煤灰熔融点较低, $ST=1\ 250\ ^\circ\text{C}$,易结渣,难以100%纯烧。在实际电厂应用中,需要掺配高灰熔点煤。山西省保德县境内的河东石炭二叠纪煤田的石炭煤灰熔点较高, $ST>1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 。宁国睿^[1]认为,神混/石炭以8:2或7:3进行掺烧,能够满足锅炉带大负荷的要求。程志强等^[2]比较了神华煤和石炭煤的灰熔融特性,认为神混煤掺烧60%以上的石炭煤后,灰的特性与石炭煤灰接近。郭琴琴等^[3]在某600 MW锅炉上,对神华煤的低 NO_x 排放工况进行优化试验。黄军^[4]通过燃烧优化,将燃用神华煤的锅炉SCR入口处 NO_x 排放由 $129.0\ \text{mg}/\text{m}^3$ 降为 $108.3\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。高鹏等^[5]在某600 MW锅炉上对神混和石炭以8:2比例掺烧进行测试,发现 NO_x 排放值约为 $450\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。张健等^[6]对神华煤掺烧性能进行了试验,发现神华煤掺烧比例高于75%时,锅炉局部会出现结渣现象。张云红等^[7]对神华煤的低位发热量进行了拟合分析,提出了发热量经验公式。赵居奇等^[8]以某350 MW直流锅炉为例,提出了燃用神华煤过程中的一些防结焦措施。

综上所述可以看到,目前对神华煤的研究集中在电厂的实际应用效果评估上,而作为神华集团对外销售的主力动力煤,神混煤和石炭煤2种烟煤的燃烧性能差异报道较少,由于神华煤年消耗量巨大(神华煤2018年销量超过4亿t),石炭煤虽然灰熔点高,但是产量远小于神混煤,对神混和石炭煤的燃

烧特性差异的研究,可以更好地制定销售价格,平衡神华煤整体的生产、运输和销售,对稳定煤炭市场有重要意义。

本文选取神混、石炭2种典型神华烟煤,在实验室制备成焦炭,通过傅里叶红外光谱(FTIR)、热重(TG)等表征测试手段,对比分析了2种神华煤/焦的官能团分布差异和燃烧反应性差异,可为神华煤的具体利用提供参考。

1 试验

1.1 FTIR分析

将煤粉充分研磨筛分至 $100\ \mu\text{m}$ 以下,称取5 mg,与干燥后的KBr按照质量比1:100混合,在玛瑙研钵中充分研磨15~30 min,在10 MPa压机中下保持1 min制得压片,放入红外光谱仪(Thermo Nicolet iS5)进行分析。分析范围: $400\sim4\ 000\ \text{cm}^{-1}$,分辨率 $1.92\ \text{cm}^{-1}$,重复扫描200次。另外,将煤粉在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下制焦,冷却后,按同样的方法进行煤焦官能团分析。

1.2 热重分析

在管式炉上制得神混焦和石炭焦,冷却到常温,称取6 mg样品,置于热重(Netzsch STA 449C)坩埚中。在热重分析仪上,对常温和高温2种状态下分别对神混和石炭煤焦反应活性进行对比。常温状态是从常温升温的同时,开始通氧气,直至最终失重恒定为止。选取 $800\ ^\circ\text{C}$ 下制得的煤焦,升温速率为 $40\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 和 O_2 体积流量比为80:20。高温状态指是从常温升温的同时,开始仅通 N_2 对焦体预热,当焦体预热至 $600\ ^\circ\text{C}$,恒温30 min,开始通 O_2 ,直至最终失重恒定为止。

1.3 煤质分析

神混、石炭2种神华烟煤的工业分析和元素分析见表1。可以看出,2种烟煤均属于低硫煤,石炭煤灰分高于神混煤,但 A_d 均小于30%;石炭煤N元素含量略高于神混煤。

表1 神混和石炭煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Shenhun and Carboniferous coal

煤样	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ad}	A_d	V_d	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}
神混煤	1.20	25.66	28.24	61.99	74.96	4.18	18.94	1.06	0.84
石炭煤	1.49	30.01	23.72	66.07	79.62	4.73	13.34	1.62	0.67

2 结果与讨论

红外吸收峰强度与偶极矩和跃迁几率有关^[9]: 偶极矩变化越大, 吸收峰强度越大; 跃迁几率越大, 吸收峰强度越大, 增加待测物浓度实际上增加了跃迁几率, 因此, 在其他条件不变时, 吸收峰强度在一定程度上也反映了待测物浓度大小。本文采用透射比来表示吸收峰强度大小, 不吸收时对应透射比为1, 透射比越小, 对应的吸收峰强度越大。分子中化学键的不同振动形式对分子的电荷分布影响不同, 因而吸收强度也不同。一般来说, 化学键的不对称伸缩振动吸收峰强度比对称伸缩振动大, 化学键的伸缩振动吸收峰强度比弯曲振动大。对于伸缩振动, 氢键越强, 谱带越宽, 吸收强度越大, 且向低频方向位移也越大; 但对于弯曲振动, 氢键只引起谱带变窄, 同时向高频方向位移。

2.1 神混石炭煤主要官能团分布

在400~4000 cm^{-1} , 按照官能团分布可以分为1333~4000 cm^{-1} 特征谱带区、667~1333 cm^{-1} 指纹区^[9]。以石炭煤为例, 各吸收峰对应吸收峰^[10-13]如下: 432 cm^{-1} 为高岭石 Si—O 振动, Al—O 振动和—OH 平动的耦合产生, 主要贡献是 Si—O 振动; 473 cm^{-1} 为有机硫—SH 的振动; 540 cm^{-1} 为双硫醚的特征峰—S—S; 690~900 cm^{-1} 为 CH 面外弯曲振动, 峰强较强, 与苯环上取代形式有关, 受强吸电子基影响, 峰位可增加10~30 cm^{-1} ; 1010、1034 cm^{-1} 为煤中高岭石类矿物质的吸收和 Si—O—Si 基团的伸缩振动; 1380 cm^{-1} 为甲基的对称弯曲振动吸收峰; 1250 cm^{-1} 为饱和烃的骨架振动; 1440 cm^{-1} 可能是矿物中的外来分子铵的吸收, 也可能是环烷烃结构中的 C—H 弯曲振动; 1600 cm^{-1} 为芳环骨架伸缩振动 C=C; 2349、2378 cm^{-1} 为 C≡C 和 C≡N 伸缩振动; 2850 cm^{-1} 为 CH₂ 对称伸缩振动; 2870 cm^{-1} 为 CH₃ 对称伸缩振动; 2895 cm^{-1} 为—CH 伸缩振动; 2920 cm^{-1} 为 CH₂ 反对称伸缩振动; 2966 cm^{-1} 为 CH₃ 反对称伸缩振动; 3420 cm^{-1} 为 OH 伸缩振动, 由于峰宽较宽, 表明羟基缔合氢键的存在; 3620、3694 cm^{-1} 为高岭石矿物的—OH 伸缩振动, 高岭石

晶体富含羟基, 结构式为 Al₄(Si₄O₁₆)(OH)₈, 属三斜晶系, 多呈片状、粒状或杆状, 层间填充层间水, 羟基与水分子可形成氢键, 出现宽的吸收峰; 3650 cm^{-1} 为芳族伯胺的 N—H 伸缩振动(图1)。

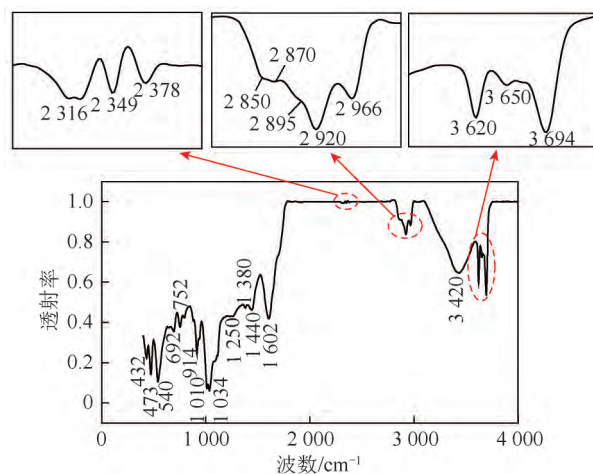


图1 石炭煤 FTIR 红外光谱

Fig.1 FTIR spectrum of Carboniferous coal

神混煤在主要官能团的分布上与石炭煤相似(图2), 但其官能团吸收峰强度较石炭煤小。1695 cm^{-1} 处有明显的 C=O, 酮醛酸的 C=O 在1700~1730 cm^{-1} , 当羰基与芳基或 α - β -双键共轭时, C=O 吸收向低波数方向移动^[9]。对于3650 cm^{-1} 附近的芳族伯胺的 N—H 伸缩振动, 石炭煤的吸收峰强度明显强于神混煤, 说明石炭煤的含

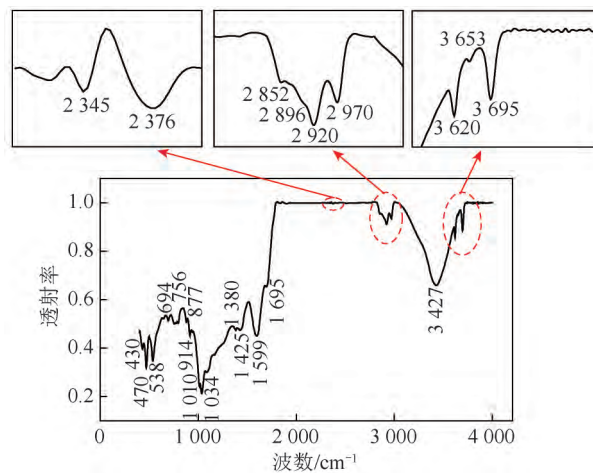


图2 神混煤 FTIR 红外光谱结果

Fig.2 FTIR spectrum of Shenhun coal

氮官能团更丰富,且从元素分析的 N_{ad} 含量(石炭煤 1.12% 神混煤仅为 0.78%) 说明石炭煤的原始 NO_x 排放要高于神混煤。

2.2 煤/焦官能团差异结构分析

将 2 种煤加热到 1 200 °C 热解制得煤焦,与原煤的 FTIR 进行对比(图 3),可以看出,在波数 400~1 800 cm^{-1} 神混、石炭煤样出现了吸收强度大、波数连续的吸收峰,这是由于煤中的结晶水、配位水等水分子(850~400 cm^{-1})^[14-15] 与其他分子缔合形成了氢键,且氢键又与其他官能团重叠吸收,因此造成在此波数范围内特征明显的连续吸收峰,受热后,水分子释放,氢键断裂,吸收峰强度大幅减弱。另外,在 2 216~2 401 cm^{-1} 2 种煤受热后,官能团吸收强度明显增加,表明 $C\equiv C$ 、 $C\equiv N$ 数量增多,而在 2 800~3 012 cm^{-1} 甲基、亚甲基官能团吸收峰强度明显减弱,这主要是由于较弱的键在热解过程中最先断裂,释放出 CO 、 CH_4 、 H_2 等轻质气体,剩余官能团不饱和度增加, $C\equiv C$ 、 $C\equiv N$ 数量增多。根据化学键键能大小,热稳定性排序依次为: 缩合芳烃>芳香烃>环烷烃>烯烃>烷烃,芳环上的侧链越长越不稳定,芳环数越多,侧链越不稳定,但芳环的稳定性增大。同时,形成煤焦后,在 420 cm^{-1} 出现黄铁矿的吸收峰^[13]。黄铁矿标准红外光谱谱带 407 cm^{-1} 为 $Fe^{2+}-[S_2]^{2-}$ 的伸缩振动带^{[16][17]}。黄涛等^[18] 指出,黄铁矿在该振动带的波数范围为 412.24~424.98 cm^{-1} ,煤分子中亚甲基的活性较高,在煤低温氧化阶段,黄铁矿会促进亚甲基的产生。对比神混焦和石炭焦,可以发现,在 2 800~3 012 cm^{-1} 神混

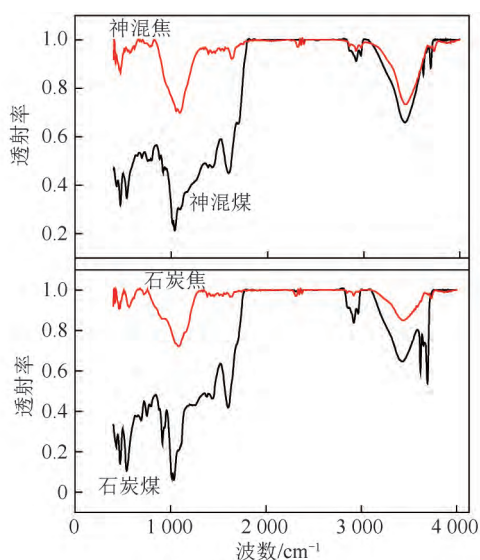


图3 神混和石炭煤/焦 FTIR 对比

Fig.3 Comparison between the FTIR spectrum of Shenhuo and Carboniferous coal/char

焦的甲基、亚甲基官能团吸收峰强度明显高于石炭焦,而原煤样为石炭煤高于神混煤,说明在加热过程中,石炭煤烷基基团转化率高于神混煤。

采用 2 216~2 401、2 800~3 012 cm^{-1} 的透射率积分强度表示官能团数量,定义 R 为煤/焦样的叁键不饱和度,则

$$R = A_{2\,216-2\,401} / A_{2\,800-3\,012}, \quad (1)$$

式中 A 为透射率积分强度;下标为波数积分范围。

定义 K 为亚甲基与甲基吸收峰强度比,表示脂肪链长,即

$$K = (1 - I_{2\,920}) / (1 - I_{2\,966}), \quad (2)$$

式中 I 为透射率;下角为波数。

图 4 为神混和石炭煤/焦的 R 值和 K 值对比,可以看出,2 种原煤 R 值均较小,在加热变成煤焦后,煤焦 R 值分别增大为加热前原煤 R 值的 41 和 49 倍,说明叁键不饱和度显著增加。石炭煤的 R 值较神混煤略大,这也与成煤年代的规律一致:神混煤成煤于侏罗纪时代,而石炭煤成煤于石炭纪,煤化程度更高。对于脂肪链长,2 种原煤的 K 值相近,加热后,石炭焦的 K 值显著增加,而神混焦 K 值变化不大,表明石炭焦大量甲基脱氢向其他官能团转化。

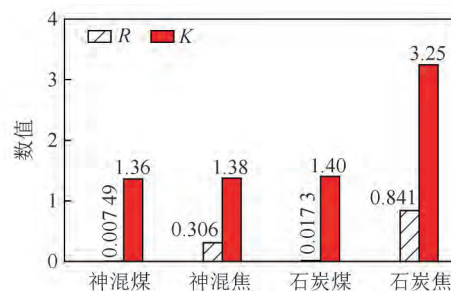


图4 神混和石炭煤/焦的 R 值和 K 值对比

Fig.4 Comparison between the values of R and K of Shenhuo and Carboniferous coal/char

2.3 煤焦反应性对比

对常温和高温预热后神混、石炭焦在热重上进行氧化测试,结果如图 5 所示。可以看出,在神混焦 TG 曲线下降段斜率明显大于石炭焦,神混焦反应活性较强,从 DTG 曲线也可以看出,神混焦 DTG 的峰值点明显大于石炭焦。若以 DTG 曲线的半高宽表示反应时间,神混焦的反应时间仅为 4.2 min,而石炭焦为 9.8 min,说明神混焦的反应活性强于石炭焦,更易燃尽。同时,从约 230 °C 开始,神混和石炭焦 TG 曲线开始缓慢增重,但增重幅度不大,可能由于常温焦炭中的水分受热挥发后,氧气被吸附进入焦炭内部孔隙的缘故。高温神混焦 TG 曲线下降段斜率明显大于高温石炭焦,由 DTG 曲线半高宽表示反应时间,高温神混焦仅为 3 min,高温石炭焦为

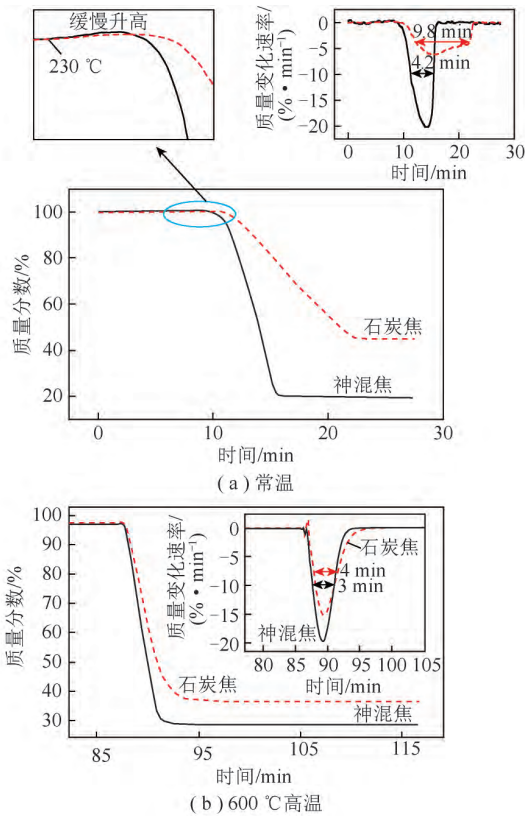


图5 常温和 600 °C 高温神混焦和石炭焦的反应活性比较
Fig.5 Comparison between the reactivity of Shenhun and carboniferous char at unpreheated and 600 °C preheated

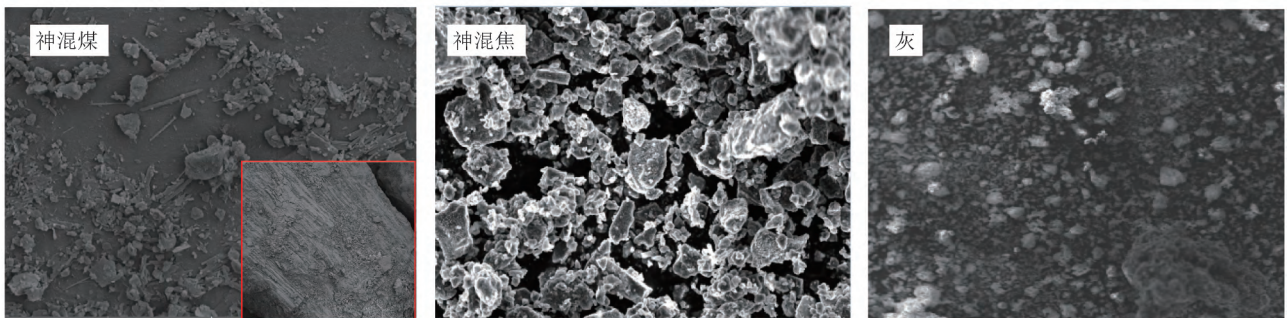


图6 神混煤、焦(800 °C)及灰电镜形貌分析
Fig.6 SEM analysis of Shenhun coal, char and ash



图7 1 000 °C 下石炭煤热解制得的焦样
Fig.7 Char from pyrolysis of Carboniferous coal at 1 000 °C

3 结 论

1) 神混、石炭 2 种典型神华烟煤的 FTIR 吸收

4 min,说明高温神混焦的反应活性也强于高温石炭焦。反应结束后, TG 曲线的水平段表示灰分,石炭焦高于神混焦。结合图 3,原煤加热后,神混焦的官能团比石炭焦丰富,尤其是较活泼的甲基、亚甲基等烷烃官能团,增加了神混焦的反应活性。

2.4 神混煤、焦以及灰的形貌差异

在电镜下可观察到神混煤明显的相互交替的条带状煤岩结构(图 6),该结构在烟煤中较常见^[19],放大后可观察到长条状结构,可能属于镜质体^[20]。焦炭有 2 个明显特征:一是由于高温后碳的晶体结构变得有序,二是有明显的孔隙结构,这是挥发分释放的结果。在成焦过程中,煤分子发生解聚、缩合、交联等反应,冷却后的焦体表面光滑平整,可能是由于煤受热后在表面形成了沥青,固体沥青自身无固定形态,属于无定形体。灰存在明显的絮状物,由于气体扩散等的传质作用,具有密集小孔特征,絮状物主要成分为硅铝酸盐类矿物质^[21]。同时,还可以看到只有焦样电镜成像图片明显发亮,是由于放电所致,这也是焦的导电性好于煤和灰的主要原因。

另外,石炭煤黏结性较强,热解(干馏)过程中形成较多胶质体,热解后的焦样易黏结成块(图 7),神混煤在热解制焦过程中,黏结现象不明显。

峰曲线线型相似,石炭煤中典型官能团(如芳环 C=C、C≡C、C≡N、-CH₃、-CH₂等烷烃基团)含量高于神混煤;受热成焦后,1 600 cm⁻¹附近芳环骨架伸缩振动 C=C、-CH₃、-CH₂等烷烃基团在神混焦中的含量高于石炭焦;从反应活性看,无论预热与否,神混焦的反应活性强于高温石炭焦,更易燃尽。

2) 神混煤存在相互交替的条带状煤岩结构,成焦后碳的晶体结构变得有序,孔隙结构增加。

参考文献(References):

[1] 宁国睿.低热值石炭煤掺烧比例分析[J].电力科学与工程,2008,24(10):38-40.

- NING Guorui. Study on mixed firing proportion about low calorific value carboniferous coal [J]. *Electric Power Science and Engineering* 2008, 24(10): 38-40.
- [2] 程志强, 姚伟, 刘家利. 神华石炭-侏罗纪煤掺烧的结渣性能 [J]. *洁净煤技术* 2007, 13(5): 65-67, 88.
CHENG Zhiqiang, YAO Wei, LIU Jiali. Study on property of Shenhua carboniferous and jurassic period blending combustion [J]. *Clean Coal Technology* 2007, 13(5): 65-67, 88.
- [3] 郭琴琴, 杨震. 燃用神华煤的 600 MW 超临界锅炉 NO_x 排放特性的试验研究 [J]. *锅炉技术* 2007(5): 1-5, 67.
GUO Qinqin, YANG Zhen. Experiment research on NO_x emissions characteristics of Shenhua coal combustion 600 MW supercritical boiler [J]. *Boiler Technology* 2007(5): 1-5, 67.
- [4] 黄军. 燃用神华煤 2 028 t/h 亚临界锅炉超低 NO_x 燃烧优化试验研究 [J]. *中国电力* 2014, 47(12): 7-12.
HUANG Jun. Experimental study on combustion optimization for ultra low NO_x emissions in 2 028 t/h sub-critical boilers firing shenhua-coal [J]. *Electric Power* 2014, 47(12): 7-12.
- [5] 高鹏, 高明, 张健文, 等. 600 MW 机组锅炉低氮燃烧器改造试验研究 [J]. *热力发电* 2013, 42(4): 43-46, 69.
GAO Peng, Gao Ming, Zhang Jianwen, et al. Experimental study on low NO_x combustion transformation on a 600 MW unit boiler [J]. *Thermal Power Generation* 2013, 42(4): 43-46, 69.
- [6] 张健, 李兴智. 百万塔式炉机组神华煤掺烧试验研究 [J]. *洁净煤技术* 2017, 23(1): 65-68.
ZHANG Jian, Li Xingzhi. Experimental research on Shenhua coal blending combustion in a 1 000 MW tower type boiler unit [J]. *Clean Coal Technology* 2017, 23(1): 65-68.
- [7] 张云红, 邢秀云, 智顺. 黄骅港煤炭低位收到基发热量经验公式的回归和应用 [J]. *煤质技术* 2012(4): 28-30.
ZHANG Yunhong, Xing Xiuyun, Zhi Shun. Discussion on the regression and the application of empirical formulation of net calorific value as received of coal in Huanghua port [J]. *Coal Quality Technology* 2012(4): 28-30.
- [8] 赵居奇. 350 MW 直流锅炉燃用神华煤防结焦技术研究 [J]. *大众标准化* 2019(14): 102-103.
ZHAO Juqi. Study on anti-coking technology of Shenhua coal burning on a 350 MW once-through boiler [J]. *Popular Standardization* 2019(14): 102-103.
- [9] 蒋先明, 何伟平. 简明红外光谱识谱法 [M]. 桂林: 广西师范大学出版社, 1992.
JIANG Xianming, HE Weiping. Concisely analyzing fourier transform infra-red spectrum [M]. Guilin: Guangxi Normal University Press, 1992.
- [10] 闻轶. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989.
WEN Lu. Infrared Spectroscopy of Minerals [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1989.
- [11] 赵孟浩, 张守玉, 郑俊俊, 等. 低阶煤中含氧官能团干燥前后的演变规律 [J]. *煤炭学报* 2016, 41(2): 483-489.
- ZHAO Menghao, ZHANG Shouyu, ZHENG Hongjun, et al. Transition of the oxygen-containing functional groups of low rank coal during drying process [J]. *Journal of China Coal Society* 2016, 41(2): 483-489.
- [12] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
XIE Kechang. Structure and reactivity of coal [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [13] 阎晓, 车得福, 徐通模. 铜川贫煤中氮赋存形态的红外光谱研究 [J]. *西北大学学报(自然科学版)* 2004, 34(4): 55-58.
YAN Xiao, CHE Defu, XU Tongmo. The identification of functional forms of nitrogen in Tongchuan lean coal by FTIR [J]. *Journal of Northwest University(Natural Science Edition)* 2004, 34(4): 55-58.
- [14] ARORA M, PRADHAN M M. FTIR spectroscopy of coordinated water and lattice water vibrations in neodymium sulphate [J]. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 1993, 31(6): 409-411.
- [15] GAVALAS G R. Coal pyrolysis [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.
- [16] 王亚超, 魏子淇, 王彩萍, 等. 黄铁矿对煤氧化表面官能团的影响 [J]. *西安科技大学学报* 2018, 38(4): 585-591.
WANG Yachao, WEI Ziqi, WANG Caiping, et al. Effects of pyrite on functional groups during coal oxidation [J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology* 2018, 38(4): 585-591.
- [17] 毛念新, 黄叶肖, 陆卫, 等. 天然 FeS₂(黄铁矿)的红外光谱研究 [J]. *物理学报* 1993, 42(10): 1712-1718.
MAO Nianxin, HUANG Yexiao, LU Wei, et al. Far-infrared spectra of naturally occurring FeS₂(Pyrite) [J]. *Acta Physica Sinica* 1993, 42(10): 1712-1718.
- [18] 黄涛, 张胜男, 黄菲, 等. 红透山黄铁矿的红外光谱研究 [J]. *地学前缘* 2013, 20(3): 104-109.
HUANG Tao, ZHANG Shengnan, HUANG Fei, et al. Infra-red spectroscopic study of Hongtoushan pyrite [J]. *Earth Science Frontiers* 2013, 20(3): 104-109.
- [19] 韩德馨. 中国煤岩学 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996.
HAN Dexin. Chinese coal petrology [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1996.
- [20] 焦淑静, 张慧, 薛东川, 等. 泥页岩有机显微组分的扫描电镜形貌特征及识别方法 [J]. *电子显微学报* 2018, 37(2): 137-144.
JIAO Shujing, ZHANG Hui, XUE Dongchuan, et al. Morphological structure and identify method of organic macerals of shale with SEM [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2018, 37(2): 137-144.
- [21] 邓芙蓉. 利用 TG-DSC、XRD、SEM 等多种手段研究煤灰的熔融特性 [D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
DENG Furong. Study on the melting characteristics of coal ash by TG-DSC, XRD, SEM and other methods [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.