

文章编号: 1001-1986(2016)06-0033-05

巨野矿区煤自燃特性及动力学研究

马 研^{1,2,4}, 任立峰^{1,4}, 王乃国³, 李珍宝^{1,4}

(1. 西安科技大学 西部矿井开采及灾害防治教育部重点实验室, 陕西 西安 710054;
2. 充矿集团博士后工作站, 山东 邹城 273500; 3. 山东新巨龙能源有限责任公司,
山东 菏泽 274918; 4. 西安科技大学能源学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 针对巨野矿区 3 号煤层自然发火严重的现状, 选择巨野矿区 3^上和 3^下两煤层煤样, 采用煤的物理参数测试、热重分析、傅里叶红外光谱测试等实验方法, 进行巨野矿区 3 煤层的自燃特性及动力学参数实验研究。结果表明, 巨野矿区煤属于Ⅱ类自燃煤, 煤的孔隙主要以大孔和中孔为主; 煤在失水失重与吸氧增重阶段的活化能分别为 94.49~123.61 kJ/mol 和 231.50~241.08 kJ/mol; 煤分子中含有大量的羟基、甲基、亚甲基等活性官能团, 这些活性官能团是导致巨野矿区煤自燃的关键化学结构。

关 键 词: 煤自燃; 煤活性官能团; 特征温度; 活化能

中图分类号: P618 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-1986.2016.06.006

Characteristics of coal spontaneous combustion and kinetics in Juye mining area

MA Li^{1,2,4}, REN Lifeng^{1,4}, WANG Naiguo³, LI Zhenbao^{1,4}

(1. Key Laboratory of Western Mine Exploration and Hazard Prevention of the Ministry of Education, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Postdoctoral workstation of Yanzhou Mining Group, Zoucheng 273513, China; 3. Shandong Xinjulong Energy Limited Liability Company, Heze 274918, China; 4. College of Energy Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Considering the situation that the spontaneous combustion of coal seam No.3 in Juye mining area is serious, coal samples from upper seam 3 and lower seams 3 were selected as research object. In this paper, coal physical parameters test, thermogravimetric analysis and Fourier infrared spectrum were used to conduct experimental study on the characteristics of spontaneous combustion and kinetic parameters of seam 3 in Juye mining area. Experimental results show that coal of Juye mining area belongs to the class II of spontaneous combustion coal, and the coal pores are mainly macropore and mesopore; Activation energy of coal is 94~123 kJ/mol in the stage of weight loss induced by dehydration, 230~240 kJ/mol in the stage of weight gain induced by oxygen uptake. Coal molecule contains a large number of active functional groups, including hydroxyl, methyl and methylene, which are the key chemical structure leading to spontaneous combustion of coal in Juye mining area.

Keywords: coal spontaneous combustion; active functional groups of coal; characteristic temperature; activation energy

巨野煤田位于山东省西南部, 主采煤层为 3 煤层 (3^上、3^中、3^下), 平均厚度 8.62 m, 开采深度大, 地温高, 煤层采深-1 010 m, 平均地温 38℃。在煤炭开采、运输过程中存在煤自然发火严重现象^[1-2]。煤自燃是内因和外因共同作用的结果, 其中煤内在自燃特性是煤自燃的根本原因, 也是现在国内外学者聚焦的重点

^[3]。邓军等^[4]使用程序升温和傅里叶红外光谱实验研究了侏罗纪煤二次氧化自燃特性, 得出了煤在二次氧化的自燃特性及变化规律。余明高等^[5]通过热重-红外光谱实验研究煤的不同比例活化官能团与煤的氧化性之间的关系; 张嬿妮等^[6]利用 TG/DTG 实验获得了华亭煤自燃特征温度及其与粒度和升温速率之间

收稿日期: 2015-08-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51574193)

Foundation item : National Natural Science Foundation of China(51574193)

第一作者简介: 马研(1978—), 男, 四川隆昌人, 教授, 从事安全工程及技术专业方向的科研与教学工作. E-mail: malifuture@126.com
通讯作者: 任立峰(1988—), 男, 陕西宝鸡人, 博士研究生, 从事煤矿重大灾害防治技术研究工作. E-mail: lifengrr@126.com

引用格式: 马研, 任立峰, 王乃国, 等. 巨野矿区煤自燃特性及动力学研究[J]. 煤田地质与勘探, 2016, 44(6): 33~37.

MA Li, REN Lifeng, WANG Naiguo, et al. Characteristics of coal spontaneous combustion and kinetics in Juye mining area[J]. Coal Geology & Exploration, 2016, 44(6): 33~37.

的关系；高兴生等^[7]利用红外光谱实验和氧化动力学实验等，确定准东矿区煤层的自燃特性。这些研究都从不同方面揭示了煤自燃特性，对矿井火灾防治具有一定的参考价值。而巨野矿区煤自燃特性，目前还没有较为系统的研究，这制约着巨野矿区煤自燃火灾的防治工作。

笔者采取巨野矿区煤层煤样，采用物理特性测试实验、傅里叶红外光谱实验、热重分析实验以及煤自燃程序升温实验，研究巨野矿区煤的物理性质、活性官能团、煤自燃过程中的特征温度、活化能以及煤自燃特征参数。研究对巨野矿区煤自燃火灾的防治具有一定的指导意义。

1 实验条件

实验煤样采自巨野矿区主采煤层3^上和3^下两煤层，块煤直径10~20 cm，使用塑料袋密封减少煤样在运输过程中的氧化。将巨野矿区3^上和3^下两组新鲜煤样在空气中粉碎至0.075~0.1 mm，并密封保存待实验测试。煤样的工业分析及真密度测试结果见表1。

表1 煤样工业分析及真密度

Table 1 Proximate analysis results and true density of coal samples

煤层	工业分析			
	M _{ad} /%	A _d /%	V _d /%	真密度/(g·cm ⁻³)
3 ^下 煤	1.30	9.94	32.39	1.430
3 ^上 煤	1.31	11.86	34.30	1.348

1.1 煤的物性参数实验

a. 孔隙特性与煤自燃倾向性

采用美国康塔公司生产的 Autosorb-IQ-C 型全自动吸附仪对巨野矿区煤样进行孔径分布测试，实验条件为 77.4 K 液氮。利用 ZRJ-1 型煤自燃特性测定仪测试煤样的自燃倾向性。

b. 煤分子官能团测试

采用德国布鲁克公司生产的 VERTEX70 型傅里叶变换红外光谱仪，使用 KBr 压片的方式在干燥和室温下进行实验^[8]。设置仪器的采集波数为 400~4 000 cm⁻¹，分辨率为 4.0 cm⁻¹，实验的累加扫描次数设为 32 次，测试取得巨野矿区煤样的红外光谱。

1.2 煤样热力学参数实验

采用德国耐驰公司生产的同步热分析仪(TGA-DSC)对巨野矿区煤样进行测试。实验时气流成分模拟空气成分(氮气：氧气=4：1)，升温速率为 4 °C/min，获得煤样的热重 TG 曲线、微商热重 DTG 曲线。

2 实验结果分析

2.1 孔隙特性与煤自燃倾向性分析

煤内部存在很多孔隙，孔隙按大小可分为：大孔(孔径大于 100 nm)，中孔(孔径为 10~100 nm)，微孔(孔径小于 10 nm)^[9]。由测试结果(表 2)可得：两种煤样的孔隙主要为大孔和中孔，中孔体积小于大孔，微孔较少，其中 3^上煤样的总孔隙体积大于 3^下煤样。

采用吸氧法测定煤样的自燃倾向性，结果如表 3 所示：两个煤样自燃倾向性都属于 II 类，为自燃煤，其中 3^上煤样吸氧量更大，自燃倾向性更强。

表 2 孔体积分布表

Table 2 Pore volume distribution

孔径/nm	3 ^下 煤孔体积/(10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)	3 ^上 煤孔体积/(10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)
微孔(<10)	0.40	1.30
中孔(10~100)	2.20	2.55
大孔(>100)	3.32	3.62

表 3 煤炭自燃倾向性分类

Table 3 Classification of coal spontaneous combustion tendency

煤样	自燃倾向性	30 °C 常压煤(干煤)吸氧量/(cm ³ ·g ⁻¹)
3 ^下 煤	II	5.4
3 ^上 煤	II	6.3

2.2 煤分子中活性基团的活泼性分析

煤中不同官能团在红外光谱中对应的峰及相关参数^[9]见表 4。

表 4 煤红外光谱特征谱峰类型及归属表

Table 4 Types of characteristic peaks and affiliation of infrared spectrum

谱峰 编号	谱峰位置 /cm ⁻¹	官能团	谱峰归属
1	3 500~3 200	-OH	酚羟基、醇羟基或氨基在分子间缔合的氢键
2	2 975~2 915	-CH ₂ -CH ₃	甲基、亚甲基不对称伸缩振动
3	2 858~2 847	-CH ₂	亚甲基对称伸缩振动
4	1 736~1 722	-COOH	醛、酮、酯类羰基
5	1 706~1 705	C=O	地酮类羰基
6	1 604~1 599	C=C	芳香环中的 C=C 伸缩振动
7	1 449~1 439	-CH ₂	亚甲基剪切振动
8	1 379~1 373	-CH ₃	甲基剪切振动
9	1 264~1 200	Ar-CO	芳香酮
10	1 040	C-O-C	烷基醚
11	819~799		取代苯类

$3^{\text{上}}$ 和 $3^{\text{下}}$ 煤的红外光谱如图1所示，由图中可以得出，两种煤样的红外谱图在 $3500\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 出现明显的振动峰，该峰是酚羟基、醇羟基或氨基在分子间缔合的氢键(-OH)谱峰，峰型较宽，面积较大；在 $2810\sim2975\text{ cm}^{-1}$ 出现双峰形式振动峰，这是脂肪烃中的甲基、亚甲基(-CH₂-CH₃、-CH₂)的谱峰，峰高和峰面积大，因此煤样中含有较多甲基、亚甲基；在 $1379\sim1373\text{ cm}^{-1}$ 亚甲基(-CH₂)剪切振动，其峰面积较小；脂肪烃是产生CO气体的主要官能团； $1736\sim1722\text{ cm}^{-1}$ 出现的是醛、酮、酯类羰基(-COH)振动峰，其峰高小，含量较少，由于烟煤中很少存在羟基，此处的少量羧基是由于煤样采集和破碎时，煤接触氧气氧化产生的； $1701\sim1556\text{ cm}^{-1}$ 出现为芳香环中碳碳键伸缩振动峰，峰高大峰型宽，芳香烃是产生烷烃和烯烃气体的主要官能团。

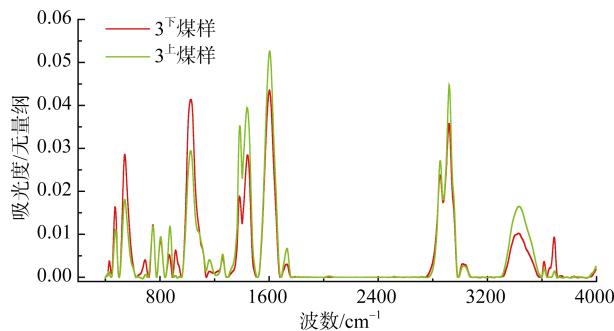


图1 煤样红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of coal sample

巨野矿区煤分子结构中含有大量的活泼官能团，主要包括：羟基(-OH)、甲基亚甲基(-CH₂-CH₃、-CH₂)等。这些活性官能团在煤低温氧化过程中易于脱落，抗氧化能力弱，易于和氧气接触发生反应，这是导致煤自燃的关键活性结构^[10]。

2.3 煤的热力学分析

2.3.1 自燃过程的特征温度

在自燃过程中，不同阶段主要参与反应的官能团不同，宏观表现为煤在热重实验过程中煤的失重和热失重速率随温度和时间发生变化^[11]，据此作出 $3^{\text{上}}$ 和 $3^{\text{下}}$ 煤的热重分析图(图2和图3)，失重和热失重速率发生特定变化的温度点即是煤自燃过程中的特征温度^[6]，由图2和3得到氧化过程中的特征温度如表5所示。

巨野矿区煤样的高位吸附温度 T_1 为 $38\sim40^{\circ}\text{C}$ ，此时煤样的物理吸附量达到最大；临界温度 T_2 为 $75\sim81^{\circ}\text{C}$ ，在临界温度以后煤样与氧气的反应速率加快，这是煤升温过程第一次加速；干裂温度 T_3 为 $128\sim132^{\circ}\text{C}$ ，煤样分子结构中稠环芳香体系的桥

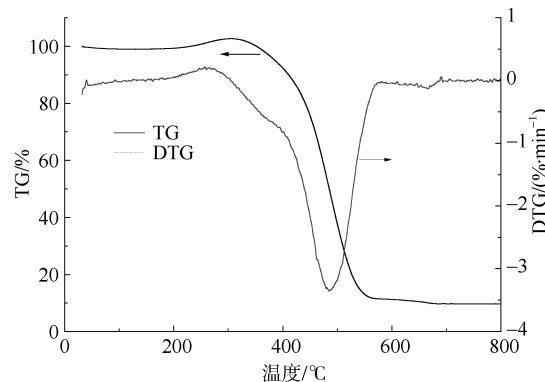
图2 $3^{\text{上}}$ 煤样热重分析图

Fig.2 Thermogravimetric analysis of coal sample from upper seam 3

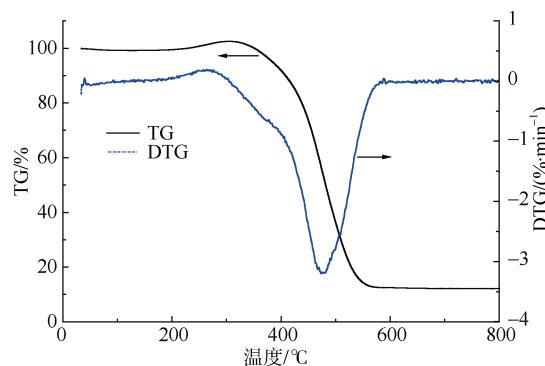
图3 $3^{\text{下}}$ 煤样热重分析图

Fig.3 Thermogravimetric analysis of coal sample from lower seam 3

表5 煤样的特征温度 $^{\circ}\text{C}$

煤样	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
$3^{\text{下}}$ 煤	38.7	81.5	131.6	163.1	264.3	305.03
$3^{\text{上}}$ 煤	39.5	78.2	128.2	153.3	256.7	304.27

键、烷基侧链、含氧官能团及一些小分子开始裂解或解聚；活性温度 T_4 为 $153\sim163^{\circ}\text{C}$ ，活性温度就是煤样从干裂温度重量不变到开始增重的温度；增速温度 T_5 为 $256\sim265^{\circ}\text{C}$ ，煤中环状大分子的断裂速度剧增，活性结构暴露在外的数量剧增，化学反应速度加快，煤样对氧气的吸附量剧增，煤样重量增加；着火温度 T_6 为 $304\sim306^{\circ}\text{C}$ ，在着火温度以后，煤样开始发生剧烈的燃烧反应，煤中的芳香类结构大量热解氧化，这一过程伴随大量的气体态物质的产生。

2.3.2 煤样的活化能

根据阿累尼乌斯(Arrhenius)公式^[12-13]：

$$\frac{dx}{dt} = A e^{\frac{E}{RT}} \times (1-x)^n \quad (1)$$

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{\Delta m}{m} \times 100\%$$

式中 x 为煤燃烧反应转化率, %; n 为反应级数; E 为活化能, kJ/mol; R 为气体常数, kJ/(mol·K⁻¹); A 为指前因子, s⁻¹; m_0 为样本起始质量, g; Δm 为反应某时刻 t 煤样的失重, g; m 为反应某时刻 t 煤样的质量, g。由于实验采用恒定的升温速率, 温度 T 是时间 t 的线性函数: $T = T_0 + \lambda t$, λ 为升温速率, 常数, K/s。由此可得:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\lambda E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} n=1 \quad (2)$$

$$\ln\left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\lambda E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} n \neq 1 \quad (3)$$

上述两个方程都称为 Coats-Redfern 方程, 当将 Frank-Kameneskii 的近似式结合 $f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} =$

$\frac{1}{d[G(\alpha)]/d\alpha}$ 式可得到另一种表达形式:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

选取不同的固态机理函数的积分函数 $G(\alpha)$, 对 $\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 运用最小二乘法进行拟合, 能得到一条直线, 从斜率 $-E/R$ (对正确的 n 值而言)中可得到 E 值, 截距得 A 值。

对于巨野矿区的煤样采用不同机理函数进行计算, 最终选出最优机理函数, 其中 3^+ 和 3^- 煤样的失水失重阶段机理函数为 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$, $n=4$; 3^+ 和 3^- 煤样吸氧增重阶段的机理函数为 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^3$, $n=3$ 。以 3^+ 煤为例, 分别计算其失水失重阶段和吸氧增重阶段的活化能, 结果如图 4 和图 5 所示。

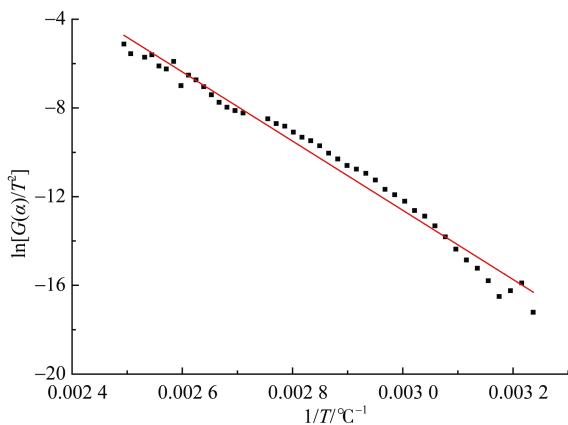


图 4 3^+ 煤失水失重阶段 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 和 $1/T$ 关系
Fig.4 Relations between $\ln[G(\alpha)/T^2]$ and $1/T$ in the stage of weight loss induced by dehydration for upper seam 3

由图 4 得到求解 3^+ 煤失水失重阶段活化能的关系方程, 从斜率 $-E/R$ 中可得到 E 值。

$$Y=-152.44X+32.169$$

相关度为 0.945, $E = 123.61$ kJ/mol, $\ln A = 41.91$ 。

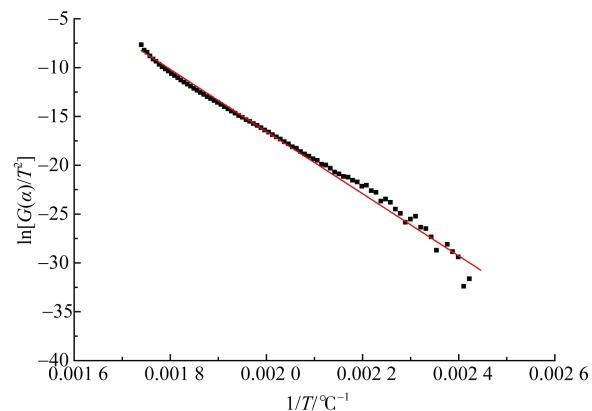


图 5 3^+ 煤吸氧增重阶段 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 关系
Fig.5 Relations between $\ln[G(\alpha)/T^2]$ and $1/T$ in the stage of weight gain induced by oxygen uptake for upper seam 3

由图 5 得到求解 3^+ 煤吸氧增重阶段活化能的关系方程, 从斜率 $-E/R$ 中可得到 E 值。

$$Y=-290.13X+41.877$$

相关度为 0.993, $E = 241.08$ kJ/mol, $\ln A = 52.63$ 。

煤样不同阶段的活化能计算结果如表 6 所示。

由表中可得, 煤样的失水活化能小于煤样在吸氧增重阶段活化能, 在失水失重阶段反应难度小于吸氧增重阶段的反应难度。煤在吸氧增重阶段主要表现为: 经过失水失重阶段以后干燥煤表面大量吸附氧气使得煤体质量增加, 在此阶段氧气主要以化学吸附和化学反应的形式与煤样结合, 反应生成大量中间产物, 这为下阶段出现剧烈的燃烧反应提供大量的活性基团。

表 6 煤样不同阶段的活化能
Table 6 Activation energy at different stages of coal sample

煤样	燃烧阶段	活化能 / (kJ·mol⁻¹)	$\ln A$ / s⁻¹	相关度
3^- 煤	失水失重	94.49	30.98	0.965
	吸氧增重	231.50	52.32	0.994
3^+ 煤	失水失重	123.61	41.91	0.945
	吸氧增重	241.08	52.63	0.993

3 结论

a. 巨野矿区主采 3^+ 煤层煤的自燃倾向性为 II 类自燃煤层, 煤孔隙中大孔和中孔占主导地位, 中孔体积小于大孔, 微孔只占少部分; 煤分子中含有大量的活性官能团: 羟基(-OH)、甲基(-CH₂-CH₃)、亚甲基(-CH₂), 这些官能团在低温阶段活性较强。

b. 煤样的 TG、DTG 曲线反映, 在燃烧过程中煤的重量变化, 确定了巨野矿区煤自燃的特征温度; 失水失重和吸氧增重阶段的活化能分别为 94.49~123.61 kJ/mol 和 231.50~241.08 kJ/mol。

c. 煤样的活化能较低, 煤分子中含有的羟基、甲基、亚甲基是导致巨野煤自燃的关键化学结构。

参考文献

- [1] 王德明. 矿井火灾学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2008.
- [2] 仲晓星, 王德明, 周福宝, 等. 金属网篮交叉点法预测煤自燃临界堆积厚度[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 11(6): 718–721.
- ZHONG Xiaoxing, WANG Deming, ZHOU Fubao, et al. Critical accumulative thickness predition of coal spontaneous combustion with a wire-mesh basket crossing point method[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 11(6): 718–721.
- [3] 易欣, 邓军. 煤自燃极限参数的实验研究[J]. 矿业安全与环保, 2006, 30(1): 18–20.
- YI Xin, DENG Jun. Experimental study of limit parameters of coal spontaneous combustion[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2006, 30(1): 18–20.
- [4] 邓军, 赵靖昱, 张嫌妮, 等. 陕西侏罗纪煤二次氧化自燃特性试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2014, 24(1): 34–40.
- DENG Jun, ZHAO Jingyu, ZHANG Yanni, et al. Experimental study on spontaneous combustion characteristics of secondary oxidation of Jurassic coal[J]. China Safety Science Journal, 2014, 24(1): 34–40.
- [5] 余明高, 郑艳敏, 路长, 等. 煤自燃特性的热重-红外光谱实验研究[J]. 河南理工大学学报, 2009, 28(5): 547–551.
- YU Minggao, ZHANG Yanmin, LU Chang, et al. Experiment research on coal spontaneous combustion characteristics by TG-FTIR[J]. Journal of Henan Polytechnic University, 2009, 28(5): 547–551.
- [6] 张嫌妮, 邓军, 文虎, 等. 华亭煤自燃特征温度的 TG/DTG 实验[J]. 西安科技大学学报, 2011, 30(6): 660–662.
- ZHANG Yanni, DENG Jun, WEN Hu, et al. TG /DTG research on spontaneous combustion characteristictemperature of coal sample of Huating mine [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2011, 30(6): 660–662.
- [7] 高兴生, 纪玉龙, 辛海会, 等. 准东二矿煤自燃特性及其红外分析[J]. 中国安全科学学报, 2012, 22(10): 101–106.
- GAO Xingsheng, JI Yulong, XIN Haihui, et al. Spontaneous combustion characteristics and infrared analysis of Zhundong coal[J]. China Safety Science Journal, 2012, 22(10): 101–106.
- [8] 张嫌妮. 煤氧化自燃微观特征及其宏观表征研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2012.
- [9] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 78–126.
- [10] 徐精彩. 煤自燃危险区域判定理论[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2002.
- [11] MACPHEE J A, CHARLAND J P, GIROUX L. Application of TG-FTIR to the determination of organic oxygen and its speciation in the Argonne premium coal samples[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(4): 335–341.
- [12] 胡荣祖, 高胜利. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [13] STARINK M J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate[J]. Thermochim Acta, 1996, 288(1/2): 97–104.

(责任编辑 范章群)

(上接第 32 页)

- LI Baoqing. Study on hydrolysis of coal I—studyon hydrolysis of Ningwu coal in Ningxia[J]. Journal of Fuel Chemistry, 1995, 23(1): 57–61.
- [5] 徐跃年. 煤热解的反应动力学[J]. 热能动力工程, 1995, 10(3): 154–157.
- XU Yuenian. Reaction kinetics of pyrolysis of coal[J]. Thermal Power Engineering, 1995, 10(3): 154–157.
- [6] 杨会民, 王美君, 张玉龙, 等. 添加物对宁夏煤热解气相产物生成的影响[J]. 煤炭学报, 2010, 35(8): 1364–1368.
- YANG Huimin, WANG Meijun, ZHANG Yulong, et al. Effect of additives on generation of gaseous products of pyrolysis of Ningxia coal[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(8): 1364–1368.
- [7] 朱孔远, 谭伦建, 黄光许, 等. 煤与生物质共热解的 TGA-FTIR 研究[J]. 煤炭转化, 2010, 33(3): 10–14.
- ZHU Kongyuan, CHEN Lunjian, HUANG Guangxu, et al. TGA-FTIR study on the co-pyrolysis of coal and biomass[J]. Coal Conversion, 2010, 33(3): 10–14.
- [8] STEVEN L R, WU F, ISMAIL B C, et al. Experimental investigation of char generated from co-pyrolysis of coal and Appalachian hardwoods[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 128(12): 354–358.
- [9] 邹冲, 张生富, 温良英, 等. 无烟煤燃烧过程的热分析动力学研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36(8): 1370–1374.
- ZOU Chong, ZHANG Shengfu, WEN Liangying, et al. Study on thermal analysi kinetics during combustion of anthracite[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(8): 1370–1374.
- [10] 朱丰, 张生富, 彭海军, 等. COREX 炼铁工艺用煤的热解特性及气体生成规律[J]. 煤炭学报, 2013, 38(增刊 1): 211–216.
- ZHU Feng, ZHANG Shengfu, PENG Haijun, et al. Pyrolysis characteristics and genaration law of gases of coal used in COREX[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(S1): 211–216.
- [11] 闫金定, 崔洪, 杨建丽, 等. 热重质谱联用研究兗州煤的热解行为[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(3): 311–315.
- YAN Jinding, CUI Hong, YANG Jianli, et al. Study on pyrolysis behaviour of Yanzhou coal through TG-MS[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2003, 32(3): 311–315.
- [12] 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.
- [13] 吴国光, 王祖讷. 低阶煤的热重-傅里叶变换红外光谱的研究[J]. 中国矿业大学学报, 1998, 27(2): 181–184.
- WU Guoguang, WANG Zuna. Infrared spectroscopy study of thermalgravimetry-Fourier transform of low rank coal[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 1998, 27(2): 181–184.
- [14] 李平, 卢冠忠. SO₂对 NO 催化氧化过程的影响 V—NiO/γ-Al₂O₃ 上 SO₂的作用机理[J]. 化学学报, 2003, 61(5): 660–665.
- LI Ping, LU Guanzhong. Influence of SO₂ on the process of catalytic oxidation of NO, mechanism of action of SO₂ for V—NiO/γ-Al₂O₃[J]. Journal of Chinese Chemical Society, 2003, 61(5): 660–665.

(责任编辑 晋香兰)