

显微组分热解硫迁移的 X 射线光电子能谱研究

李 梅^{1,2}, 杨俊和¹, 常海洲³

(1. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 2. 北方民族大学 化学与化学工程学院, 银川 750021;

3. 上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要: 用手选富集与离心分离相结合的方法, 从两种全硫含量相近、变质程度相近的新西兰煤和灵石煤中分离出高纯度镜质组和惰质组。在高纯 Ar 气氛下, 分别制备了 300, 500, 700, 1 000 °C 下的显微焦。用傅里叶转换红外光谱(FTIR)研究了两种镜质组和惰质组中的脂肪氢随温度的变化规律, 用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了煤岩显微组分在室温至 1 000 °C 热解过程中有机硫的变迁规律。结果表明, 镜质组中的有机硫化物硫含量高于惰质组的, 在镜质组和惰质组热解焦中, 噻吩硫都占主要部分。在相同温度下, 镜质组的脱硫率高于惰质组的。在温度较低时, 镜质组的脱硫率相似, 但当温度高于 700 °C 时, 热稳定性较差的镜质组显示出更高的脱硫效果。

关键词: 显微组分; 热解; 硫迁移; X 射线光电子能谱

中图分类号: TQ 530 **文献标志码:** A

X-ray Photoelectron Spectrum for Studying the Sulfur Transformation of Coal Maceral During Pyrolysis

LI Mei^{1,2}, YANG Junhe¹, CHANG Haizhou³

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beifang University of Nationalities, Yinchuan 750021, China; 3. College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A vitrinite and an inertinite of high purity were separated from New Zealand and Lingshi bituminous coals with similar sulfur content and metamorphic grade. The vitrinite and inertinite were pyrolyzed in a tube furnace reactor filled with highly purified argon at 300, 500, 700, 1 000 °C. The effect of temperature on the functional group content and organic sulfur form transformation was examined by Fourier transform infrared spectrum and X-ray photoelectron spectrum, respectively. Several interesting trends are observed; the organic sulfide content in the vitrinite is higher than that in the inertinite; thiophenic sulfur is normally the dominant organic component in vitrinite and inertinite char; the vitrinite has higher desulfurization rate than inertinite at the same temperature; the vitrinite has similar desulfurization rate at lower temperature; when the temperature is higher than 700 °C, the vitrinite which has lower thermal stability has more efficient desulfurization.

收稿日期: 2015-04-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276156); 北方民族大学科学研究项目(2014XBZ08)

第一作者: 李 梅(1978-), 女, 博士研究生. 研究方向: 煤的清洁利用技术研究. E-mail: echolimei@126.com

通信作者: 杨俊和(1959-), 男, 教授. 研究方向: 煤的化学利用研究. E-mail: jhyang@usst.edu.cn

Key words: maceral; pyrolysis; sulfur transformation; X-ray photoelectron spectrum

我国优质炼焦煤资源稀缺,随着开采深度的加深,炼焦煤中的硫分也有升高的趋势,利用高硫炼焦煤获得合格焦炭,成为现阶段扩大炼焦煤资源急待解决的问题^[1].为此,各国学者从炉前、炉中和炉后三个方面进行了大量的脱硫试验研究,到目前为止仍然没有取得突破,究其原因是对炼焦煤热解过程中形态硫热解迁移没有一个清晰而又准确的认识,使得各类脱硫方法没有足够的基础理论支持.

镜质组和惰质组是煤中两种主要的显微组分,它们在结构和性质上有较大差异.镜质组有较高的流动性和较低的密度^[2],惰质组几乎无流动性,但是,有较高的密度和芳香度^[3].煤中的有机硫的形态主要包括噻吩、亚砷、砷和有机硫化物硫^[4-5],即使煤阶相同,含硫官能团在煤中的分布差异也很大^[6].近年来,X射线光电子能谱(XPS)分析技术在分析煤中含硫官能团的结构研究中得到广泛应用^[7-8].Liu等^[9]用XPS研究了高硫煤热解过程中硫的变迁;Kelemen等^[10]用X-射线吸收近边谱(XANES)和XPS研究了不同煤阶的煤中形态硫的反应性.许宁等^[11]用XPS技术研究了微波脱硫前后煤中硫形态的变化规律,发现微波脱硫前后煤中硫元素有向氧化态转化的趋势.蔡川川^[12]研究了山西高硫炼焦煤中含硫组分的赋存状态,发现高硫炼焦煤中有机硫以噻吩硫为主,进行硝酸洗和微波辐照后,煤中的无机硫全部被脱除,有机硫部分脱除.王之正等^[13]用XPS研究了山西沁能焦煤中硫的存在形态和各形态硫的迁移变化规律,结果发现,煤中的有机硫主要是硫醚、含硫氧化物、二硫化物和噻吩类硫,在热解过程中,各类有机硫之间存在相互转化.

煤岩显微组分的物理和化学结构与原煤相比相对均匀,所以,从煤岩显微组分入手,研究其中硫的转化规律,更容易抓住问题的实质,同时可以为炼焦高硫煤的合理利用提供理论基础.本文选择全硫含量相近、变质程度相近的新西兰煤(NXL)和灵石煤(LS)作为研究对象,用手选富集与离心分离相结合的方法从煤中分离出高纯度的镜质组和惰质组,分别用FTIR(Fourier transform infrared spectrum)和XPS研究室温至1 000℃显微组分的结构变化和有机硫的变迁规律.

1 试验部分

1.1 样品及处理

NXL和LS煤的工业分析与元素分析结果如

表1所示.表1中 M_{ad} 、 A_{ad} 、 V_{ad} 和 FC_{ad} 分别为空气干燥基水分、灰分、挥发分和固定碳; C_{daf} 、 N_{daf} 、 O_{daf}^* 、 H_{daf} 、 $S_{t,daf}$ 分别为无水无灰基碳、氮、氧、氢和全硫的含量.

表1 NXL和LS煤样的工业分析和元素分析

Tab.1 Proximate analysis and ultimate analysis of NXL and LS coals %

样品	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{daf}	N_{daf}	O_{daf}^*	H_{daf}	$S_{t,daf}$
NXL	1.72	3.58	31.24	63.46	86.69	1.27	4.54	5.60	1.90
LS	1.18	8.89	26.26	63.67	84.27	1.30	8.16	4.23	2.04

注: * 差减法得到.

NXL和LS煤中主要的显微组分是镜质组和惰质组,壳质组含量很低.因此,分离工作的重点是从两种煤中分离出纯度较高的镜质组与惰质组.分离出的镜质组中不含矿物质,分离出的惰质组用HCl-HF法联合脱矿物质.镜质组和惰质组的纯度鉴定参照GB/T 15590—2008,所用设备为Zeiss Axiocam MRC 5型显微镜及TIDAS PMT IV型显微光度计,500倍油浸物镜.分离出的煤岩显微组分定量分析结果如表2所示.

表2 NXL和LS煤岩显微组分的定量分析

Tab.2 Petrographical analysis of NXL and LS maceral concentrates %

样品	镜质组	惰质组	矿物质
NXL-V	99.5	0.5	—
LS-V	99.3	0.7	—
NXL-I	10.3	89.5	0.2
LS-I	11.3	88.3	0.4

注: NXL-V: NXL镜质组; LS-V: LS镜质组; NXL-I: NXL惰质组; LS-I: LS惰质组

在水平管式炉反应器中进行镜质组和惰质组的热解试验,载气为高纯Ar,升温速率为5℃/min,热解终温分别为300,500,700,1 000℃,达到设定温度后,保温7 min,冷却后取出,储存在真空干燥器中备用.不同温度下NXL和LS显微焦的元素分析及脱硫率如表3所示.

1.2 FTIR 测试

利用PE Spectrum 100傅里叶变换红外光谱仪进行红外测试.将1 mg测试样品与100 mg KBr均

表3 不同温度下 NXL 和 LS 显微组分与半焦的元素分析及脱硫率

Tab.3 Ultimate analysis and sulfur removal of NXL and LS maceral char at different temperature %

样品	温度/℃	C_{daf}	N_{daf}	O_{daf}	H_{daf}	S_{daf}	成焦率	脱硫率
NXL-V	RT	84.47	1.30	4.82	8.04	1.37	—	—
	300	85.32	1.28	4.54	7.39	1.27	96.38	10.66
	500	86.81	1.31	4.04	6.67	1.17	73.57	37.17
	700	87.65	1.21	3.88	6.23	1.03	65.23	50.96
	1 000	89.86	1.13	2.53	5.37	1.11	62.21	49.60
NXL-I	RT	87.41	1.11	4.24	5.58	1.66	—	—
	300	87.99	1.09	4.01	5.27	1.64	99.41	1.79
	500	88.88	1.07	3.78	4.71	1.56	82.12	22.83
	700	90.13	1.14	3.03	4.34	1.36	74.87	38.66
	1 000	91.27	1.06	2.34	4.07	1.26	66.93	49.19
LS-V	RT	83.02	1.44	8.89	4.85	1.80	—	—
	300	84.18	1.40	8.41	4.22	1.69	95.40	10.43
	500	85.94	1.36	7.18	3.94	1.58	73.86	35.17
	700	87.64	1.22	6.53	3.17	1.44	65.62	47.50
	1 000	89.99	1.05	5.57	2.09	1.20	63.22	57.83
LS-I	RT	85.60	1.23	7.35	3.95	1.87	—	—
	300	86.17	1.20	7.17	3.65	1.81	96.11	6.97
	500	87.16	1.02	6.65	3.45	1.72	84.81	21.99
	700	89.30	0.98	5.77	2.46	1.49	73.64	41.32
	1 000	91.17	0.87	4.78	1.72	1.46	70.11	45.26

注: * 差减法得到, RT 为室温。

匀混合,用压片机压成薄片,扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 XPS 测试

XPS 测试在 PHI 5000 Versaprobe X-射线光电子能谱仪上进行,靶源为单色器 Al 靶($1\,486.6\text{ eV}$),测试压力为 $2 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ 。以 C 1s(284.6 eV)峰作为内标进行校正。S 2p 的 XPS 谱图采用 XPSPEAK 专用软件进行分峰拟合,条件设置为:50% Lorentzian-Gaussian 拟合、Shirley 类型扣背底。有机硫形态的归属:($163.3 \pm 0.4\text{ eV}$)为有机硫化物硫、($164.1 \pm 0.2\text{ eV}$)为噻吩硫、($166.0 \pm 0.5\text{ eV}$)为亚砷硫、($168.0 \pm 0.5\text{ eV}$)为砷类硫^[14-16]。

2 试验结果与讨论

2.1 煤岩显微组分结构随温度的变化

根据不同热解温度下镜质组和惰质组的红外光谱图的变化,可以有效地分析判断其在热解过程中结构的变化,更深入、精确地认识热解过程。图 1(见下页)为 LS 和 NXL 镜质组与惰质组不同温度下的 FTIR 光谱图。从图 1 中可以看出,镜质组和惰质组的 FTIR 光谱图中主要有 3 种类型的吸收峰:脂肪

结构吸收峰、芳香结构吸收峰以及含氧官能团吸收峰。对脂肪氢而言, $2\,850, 2\,920\text{ cm}^{-1}$ 分别归属于亚甲基对称和不对称伸缩振动; $2\,870, 2\,955\text{ cm}^{-1}$ 分别归属于甲基对称和不对称伸缩振动; $2\,890\text{ cm}^{-1}$ 归属于脂肪族 CH 伸缩振动,用 $A_{2\,800 \sim 3\,000}$ 表示脂肪氢吸收峰面积的总和,该值越大,则表示脂肪氢相对含量越高。LS 和 NXL 镜质组在 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 附近的脂肪氢吸收峰分别在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近变得不明显。

图 2(见下页)为 LS 和 NXL 镜质组中的脂肪氢的相对含量随温度的变化趋势。从图 2 中可以看出,两种镜质组的热转化特性有较大差异。两种惰质组中的脂肪氢在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前差异较大, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后变化趋于一致。LS 镜质组中的脂肪氢的热解反应性显著高于 NXL 镜质组的,结合表 3(不同温度下 NXL 和 LS 显微组分与半焦的元素分析及脱硫率)的数据可以发现,LS 镜质组的脱硫率明显高于 NXL 镜质组的,推测是由于 LS 镜质组中脂肪氢反应活性高,可以在较低的温度下形成 H 自由基,从而使 LS 镜质组中不稳定的有机硫在热解过程中更多地以气体形式释放出去,最终留在显微焦中的硫含量低。

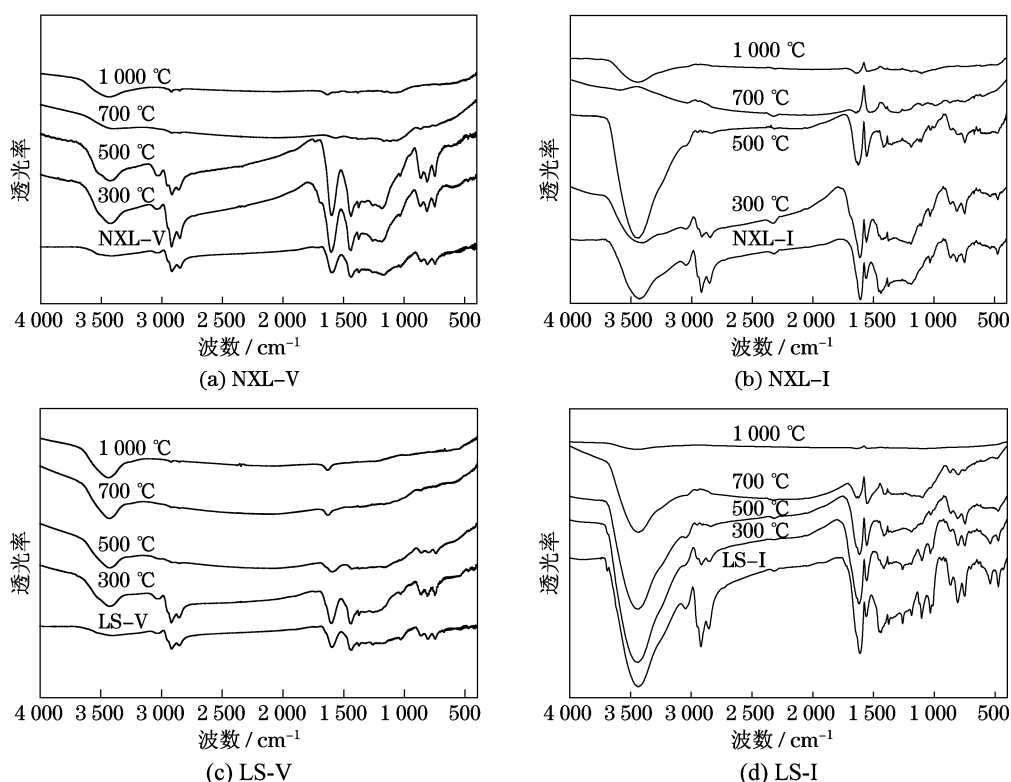


图 1 NXL 和 LS 显微组分及不同温度下热解显微半焦的 FTIR 光谱图

Fig.1 FTIR spectra of NXL and LS macerals and char at different temperature

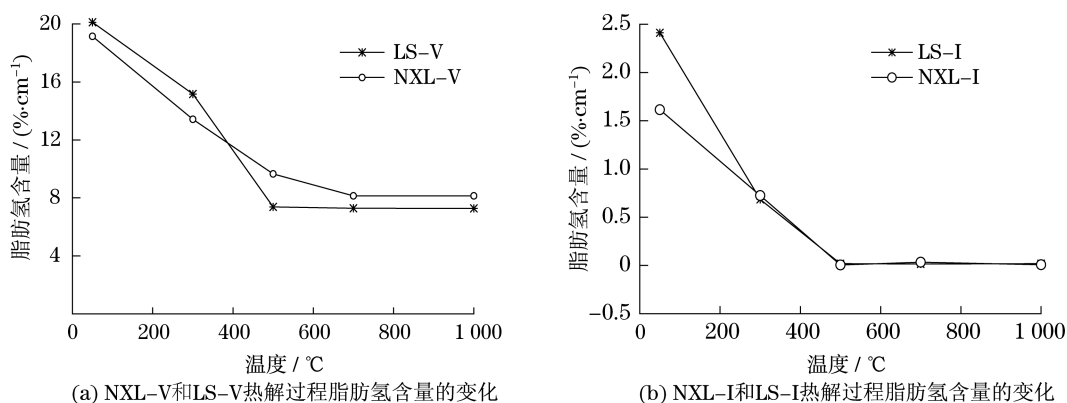


图 2 热解温度对 NXL 和 LS 显微组分中脂肪氢含量的影响

Fig.2 Effect of temperature on content of aliphatic hydrogen of NXL and LS macerals

2.2 煤岩显微组分中的有机硫随温度的变迁

图 3 为 LS 和 NXL 镜质组不同温度下热解产物的 XPS 谱图. 从图 3 中可以看出, 镜质组的 S 2p 谱图中都有 2 个不对称的峰, 分别位于 162~166 eV 和 167~170 eV.

在高纯度的镜质组中, 可以认为不存在无机硫. Gaussian 曲线积分面积的大小代表了该形态硫占全硫的百分率. 据此, 分峰后可知, 在 NXL 镜质组中有有机硫化物硫、噻吩硫、亚砷硫和砷类硫的相对含量分别占 19%, 27%, 26% 和 28%. 同样地, LS 镜质组中

有机硫化物硫、噻吩硫、亚砷硫和砷类硫的相对含量分别占 30%, 31%, 28% 和 11%. LS 镜质组中不稳定的有机硫化物硫所占的比例明显高于 NXL 镜质组, 稳定的噻吩硫在两种镜质组中所占比例相近. 有机硫化物硫容易分解, 结合下页的表 4 (LS 和 NXL 镜质组及显微半焦中有机硫的存在形态) 可以看出, 从室温至 300 °C, LS 镜质组表面的全硫含量降低了 28%; NXL 镜质组表面的全硫含量在这一温度区间甚至稍有升高, 说明这一温度区间, 体相的硫向表面发生了迁移. NXL 镜质组中有机硫化物硫的含量随

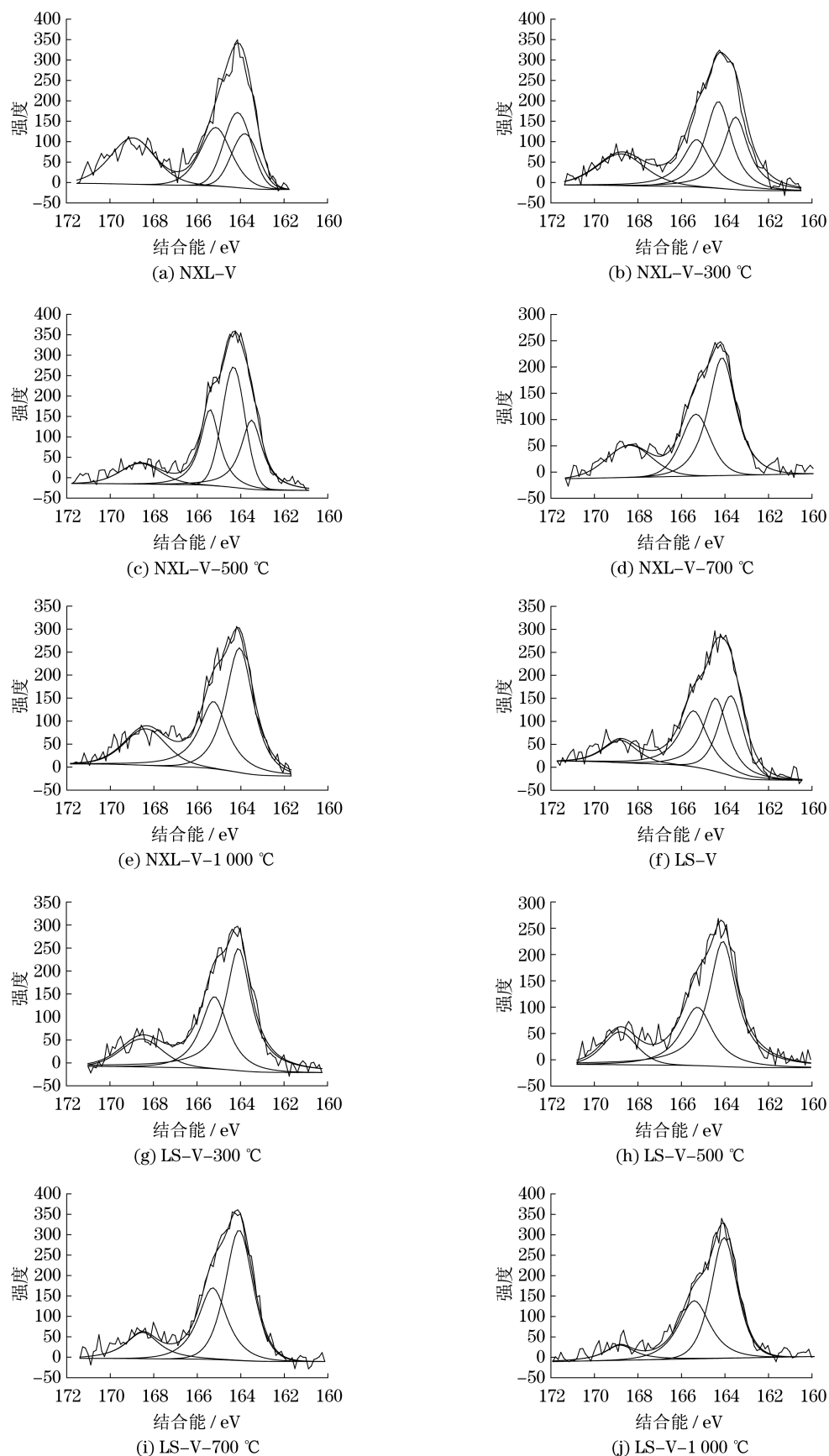


图3 NXL和LS镜质组及不同温度下热解半焦的XPS谱图

Fig.3 S_{2p} spectrum of NXL and LS vitrinites and chars

温度的升高而降低,当温度达到 700 ℃ 时,煤焦表面已经检测不到有机硫化物硫,说明此时 NXL 镜质组中的有机硫化物硫已经分解完全. LS 镜质组中的有机硫化物硫比 NXL 镜质组中的有机硫化物硫易分解,因为,300 ℃ 时,LS 镜质组半焦表面已检测不到有机硫化物硫. 从图 3 中还可以看出,镜质组中砷类硫的含量随温度的升高呈降低趋势,同时,噻吩硫的含量随温度的升高呈增加趋势. 究其原因,在热解过程中,有部分高价态的砷类硫可以脱除氧转变成低价态的噻吩硫,这一过程是噻吩硫相对含量随温度升高而增加的原因之一.

表 4 为 LS 和 NXL 镜质组表面有机硫含量及形态随温度变化的规律. 从表 4 可以看出,室温至 300 ℃,有机硫化物硫从体相向表相迁移并逸出,来不及及逸出的有机硫化物硫吸附在了半焦表面. LS 镜质组中的有机硫化物 300 ℃ 已经分解完全,当温度高于 500 ℃ 时,NXL 半焦表面也未检测到有机硫化物硫. 噻吩硫含量随温度升高而增加,砷类和亚砷类硫含量变化与噻吩硫相反.

表 4 LS 和 NXL 镜质组及半焦中有机硫的赋存形态

Tab.4 Organic sulfurous forms in NXL and LS vitrinites and chars %

样 品	有机硫含量	形态硫的含量			
		有机硫化物硫	噻吩硫	亚砷硫	砷类硫
NXL-V	1.45	0.35	0.39	0.37	0.34
NXL-V-300℃	1.51	0.42	0.49	0.31	0.29
NXL-V-500℃	1.19	0.31	0.45	0.29	0.14
NXL-V-700℃	0.97	—	0.51	0.26	0.20
NXL-V-1 000℃	1.30	—	0.63	0.41	0.26
LS-V	1.74	0.52	0.54	0.48	0.20
LS-V-300℃	1.25	—	0.70	0.36	0.19
LS-V-500℃	1.05	—	0.62	0.29	0.14
LS-V-700℃	1.34	—	0.71	0.44	0.19
LS-V-1 000℃	1.25	—	0.70	0.43	0.12

图 4 是 NXL 和 LS 镜质组及其在 300, 500, 700, 1 000 ℃ 下热解焦的 S 2p 谱图. 从图 4 中可以看出,NXL 和 LS 镜质组中 S 2p 谱图都有 2 个不对称的峰,分别位于 162~166.5 eV 和 166.5~171 eV,而且 162~166.5 eV 处的峰面积显著大于 166.5~171 eV 处的峰面积,说明镜质组中结合能在 162~166.5 eV 的硫化物硫含量较多. 分峰拟合后可知,NXL 镜质组中有机硫化物硫占 25%,噻吩类硫占 25%,亚砷类硫占 25%,砷类硫占 25%;LS

镜质组中有机硫化物硫占 24%,噻吩硫占 34%,亚砷硫占 24%,砷类硫占 18%. 随着温度的升高,噻吩硫的含量逐渐升高,成为焦中硫的主要赋存形态. 当温度进一步升高到 500 ℃ 时,NXL 镜质组中的有机硫化物硫分解完全,此时半焦表面已经检测不到这一形态的硫;同样地,LS 镜质组中的有机硫化物硫此时也已分解完全. 因此,当温度高于 500 ℃ 时,NXL 和 LS 镜质组焦的 S 2p 谱图分峰后只剩下 3 个峰,位于 (164.1 ± 0.2) eV 的噻吩硫,位于 (166.0 ± 0.5) eV 的亚砷硫和位于 (168.0 ± 0.5) eV 的砷类硫.

S 2p 谱图分峰后所得峰面积进行归一化处理,可以得到各种形态硫的相对含量. 表 5(见下页)为 NXL 镜质组和 LS 镜质组不同温度下各种形态硫的相对含量. 从表 5 可以看出,NXL 镜质组中 4 种形态的有机硫含量相当,随着温度的升高,镜质组中易分解的有机硫化物硫开始分解,其在半焦表面的含量降低,当温度升高到 500 ℃ 时,半焦表面检测不到有机硫化物硫,说明此时 NXL 镜质组中易分解的有机硫化物硫已分解完全.

值得一提的是在 300~500 ℃ 之间,有机硫化物硫的含量急剧降低,此时噻吩硫的含量显著升高,而在这一温度段,亚砷硫的含量变化不大,砷类硫的含量有所下降,推测有一部分有机硫化物硫转变成了噻吩硫,并且有一部分砷类硫脱氧也转变成了稳定的噻吩硫,从而使得噻吩硫的含量在这一温度区间显著增加. 在 500~1 000 ℃ 之间,亚砷硫和砷类硫的含量都有少量降低,噻吩硫的相对含量也有所下降.

对于 LS 镜质组而言,噻吩硫所占比例较大. 结合表 3 可以发现,在相同温度下,LS 镜质组的脱硫率小于 NXL 镜质组的,正是因为 LS 镜质组中稳定的噻吩硫含量较高的缘故,随着温度的升高,镜质组中易分解的有机硫化物分解,从而在半焦表面的含量降低,当温度升高到 500 ℃ 时,半焦表面检测不到有机硫化物硫,说明此时易分解的有机硫化物硫已分解完全.

LS 镜质组与 NXL 镜质组的相同之处在于,300~500 ℃ 时,噻吩硫的含量显著增大,而这一温度区间亚砷硫的含量基本不变,砷类硫的含量有所降低. 因此,这一温度区间同样存在着不稳定的硫化物硫转化为结构稳定的噻吩硫的反应. 500~1 000 ℃ 时,噻吩硫的含量有所下降,亚砷硫的含量稍有升高,砷类硫在这一区间的含量也稍有增加.

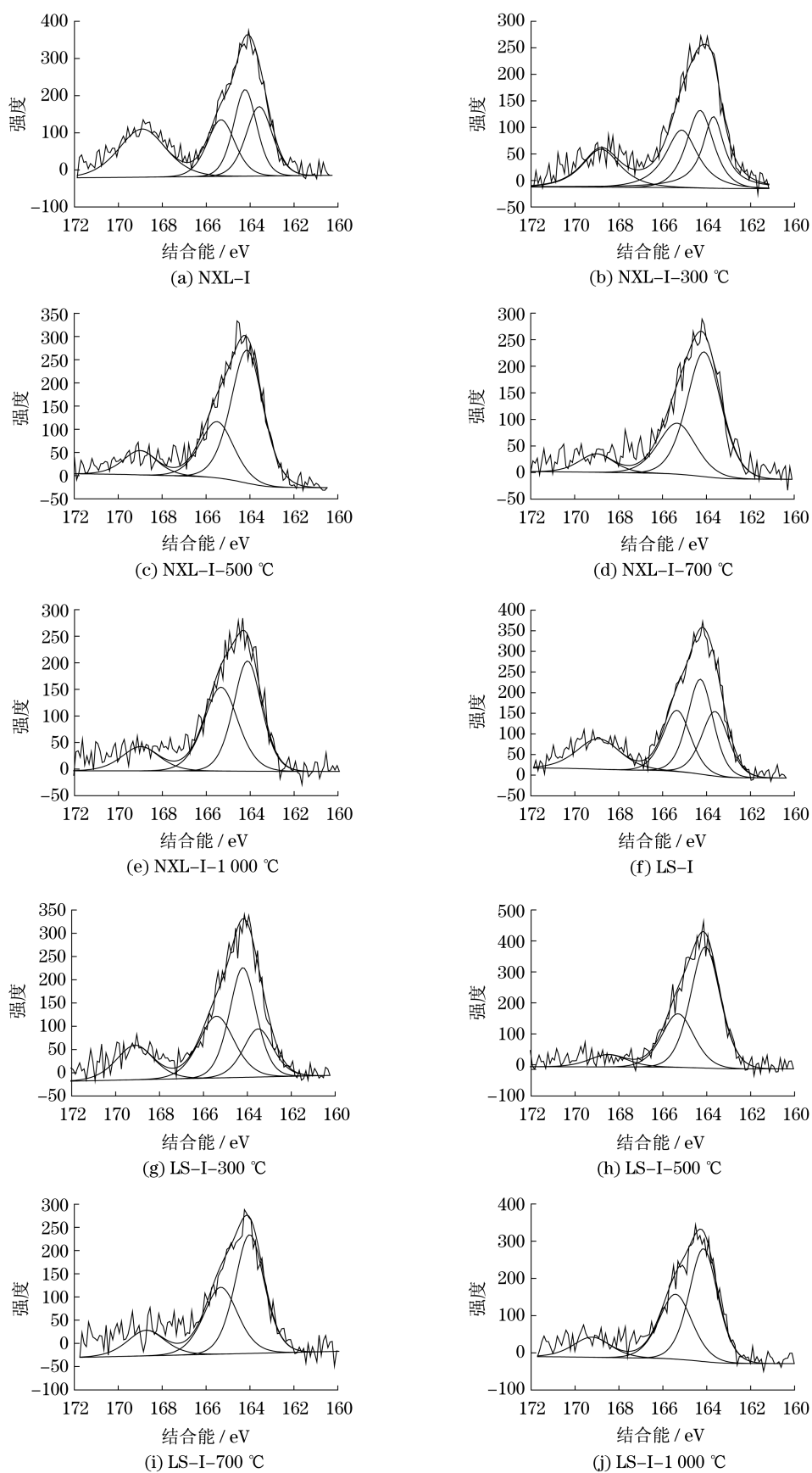


图4 NXL和LS惰质组及不同温度下热解半焦的XPS谱图

Fig.4 S_{2p} spectrum of NXL and LS inertinites and chars

表 5 NXL 和 LS 镜质组及半焦中有机硫的赋存形态

Tab.5 Organic sulfurous forms in NXL and LS inertinite and chars %

样 品	有机硫 含量	形态硫的含量			
		有机硫 化物硫	噻吩硫	亚砷硫	砷类硫
NXL-I	2.01	0.40	0.60	0.50	0.51
NXL-I-300°C	1.26	0.35	0.35	0.33	0.23
NXL-I-500°C	1.08	-	0.66	0.30	0.12
NXL-I-700°C	0.95	-	0.60	0.27	0.08
NXL-I-1 000°C	0.77	-	0.35	0.32	0.10
LS-I	1.90	0.46	0.64	0.45	0.35
LS-I-300°C	1.26	0.23	0.47	0.35	0.21
LS-I-500°C	1.22	-	0.76	0.36	0.10
LS-I-700°C	1.04	-	0.54	0.35	0.15
LS-I-1 000°C	1.11	-	0.59	0.39	0.14

3 结 论

a. 热解过程中,LS 镜质组与 NXL 镜质组的脂肪氢反应性有明显的差异,即相同温度下,LS 镜质组中的脂肪氢反应活性明显高于 NXL 镜质组的,促使 LS 镜质组中不稳定的有机硫在热解过程中更多地以含硫气体的形式释放出去,最终残留在热解焦中的硫含量低。

b. LS 镜质组中的有机硫化物硫比 NXL 镜质组中的有机硫化物硫更容易分解.LS 镜质组中的有机硫化物硫在 300 °C 时即可分解完全,而 NXL 镜质组中的有机硫化物硫到 700 °C 时才分解完全。

c. 镜质组与惰质组中的硫迁移率随着温度的升高而增大,在相同温度下,镜质组的硫迁移率高于惰质组的.500 °C 之前,镜质组和惰质组的硫迁移率差别较大,随着温度的进一步升高,两者的硫迁移率的差别开始减小.硫迁移率不仅与易分解的有机硫化物硫的含量有关,还与显微组分的结构密切相关。

参考文献:

[1] 胡源,冯立斌.我国煤热解多联产技术的发展概况[J].能源研究与信息,2013,29(2):63-66.

[2] Morga R. Chemical structure of semifusinite and fusinite of steam and coking coal from the Upper Silesian Coal Basin (Poland) and its changes during heating as inferred from micro-FTIR analysis[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 84(1):

1-15.

[3] Solomon P R, Carangelo R M. FTIR analysis of coal; 2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration[J]. Fuel, 1988, 67(7): 949-959.

[4] Chou C L. Sulfur in coals: a review of geochemistry and origins[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 100: 1-13.

[5] Tseng B H, Buckentin M, Hsieh K C, et al. Organic sulphur in coal macerals[J]. Fuel, 1986, 65(3): 385-389.

[6] Maes I I, Gryglewicz G, Machnikowska H, et al. Rank dependence of organic sulfur functionalities in coal[J]. Fuel, 1997, 76(5): 391-396.

[7] Huffman G P, Mitra S, Huggins F E, et al. Quantitative analysis of all major forms of sulfur in coal by X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 1991, 5(4): 574-581.

[8] George G N, Gorbaty M L, Kelemen S R, et al. Direct determination and quantification of sulfur forms in coals from the Argonne premium sample program[J]. Energy & Fuels, 1991, 5(1): 93-97.

[9] Liu F R, Li W, Chen H K, et al. Uneven distribution of sulfurs and their transformation during coal pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(3): 360-366.

[10] Kelemen S R, Gorbaty M L, George G N, et al. Thermal reactivity of sulphur forms in coal[J]. Fuel, 1991, 70(3): 396-402.

[11] 许宁,陶秀祥,谢茂华,等.基于 XPS 分析微波脱硫前后煤中硫形态变化研究[J].煤炭工程,2014,46(12): 111-113.

[12] 蔡川川.高有机硫炼焦煤对微波响应规律研究[D].淮南:安徽理工大学,2013.

[13] 王之正,王利斌,裴贤丰,等.沁能焦煤中各形态硫热解迁移规律研究[J].煤炭科学技术,2014,42(4): 116-120.

[14] Kelemen S R, George G N, Gorbaty M L. Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals; 1. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach[J]. Fuel, 1990, 69(8): 939-944.

[15] Kozłowski M. XPS study of reductively and non-reductively modified coals[J]. Fuel, 2004, 83(3): 259-265.

[16] Pietrzak R, Grzybek T, Wachowska H. XPS study of pyrite-free coals subjected to different oxidizing agents[J]. Fuel, 2007, 86(16): 2616-2624.

(编辑:石 瑛)