

## 不定型煤基活性焦制备及预处理影响研究

李阳<sup>1</sup>, 靳晓灵<sup>2</sup>, 杨成龙<sup>1</sup>, 赵瀚辰<sup>1</sup>, 贾晨光<sup>1</sup>, 蔡铭<sup>1</sup>, 竺耀东<sup>3</sup>,  
楚良<sup>4</sup>, 邓磊<sup>2</sup>, 车得福<sup>2</sup>

(1. 西安热工研究院有限公司, 西安 710054; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049;  
3. 中国特种设备检测研究院, 北京 1000294; 4. 华能嘉祥发电有限公司, 济宁 272000)

**摘要:** 我国煤炭燃烧排放大量的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  等导致了严重的空气污染, 需要寻找一种清洁高效的烟气联合脱硫脱硝技术。煤基活性焦因其脱除效率高, 再生能力强等诸多优点备受关注, 但目前的研究主要集中在柱状和粉末状活性焦上。为研究大粒径煤基活性焦的制备参数和预处理对活性焦理化特性的影响, 对原煤颗粒进行高温空气预氧化处理, 并通过炭化-水蒸气活化两步法制备活性焦。结果表明: 低温长时间活化可使炭化料内部孔隙充分刻蚀, 显著提高比表面积和孔容, 以水蒸气作为活化剂有利于微孔和介孔协同发展, 适合制备大粒径分级孔结构活性焦。700 °C 活化 3 h 制得的府谷煤活性焦比表面积为 429.54  $\text{m}^2/\text{g}$ , 介孔占比 27.80%; 850 °C 活化 3 h 制得的大同煤活性焦比表面积为 892.20  $\text{m}^2/\text{g}$ , 介孔占比 21.46%。高温空气预氧化能够改变原煤内部结构, 对府谷煤颗粒在 200 °C 下预氧化 15 h 后, 氧化煤内部成分和结构基本稳定, 脂肪结构被消耗的同时生成了大量含氧官能团。预氧化处理对炭化过程的影响较为显著, 氧化煤在炭化过程中热塑性特征显著降低, 减少了焦油对孔隙的堵塞, 此外, 含氧官能团的交联作用也促进了煤中大分子的缩聚和孔隙的形成, 从此促进初步孔隙的发展。虽然预氧化使得活性焦的比表面积和孔容都有所增大, 但活化剂和样品之间的成孔路径未产生改变。

**关键词:** 煤基活性焦; 分级孔; 脱硫脱硝; 水蒸气活化; 空气预氧化

中图分类号: TQ53

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2024)05-0520-12

## Preparation and Pretreatment of Amorphous Coal-Based Activated Coke

Li Yang<sup>1</sup>, Jin Xiaoling<sup>2</sup>, Yang Chenglong<sup>1</sup>, Zhao Hanchen<sup>1</sup>, Jia Chenguang<sup>1</sup>, Cai Ming<sup>1</sup>,  
Da Yaodong<sup>3</sup>, Chu Liang<sup>4</sup>, Deng Lei<sup>2</sup>, Che Defu<sup>2</sup>

(1. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. China Special Equipment Inspection and Research Institute, Beijing 100029, China;

4. Huaneng Jiaxiang Power Generation Co., Ltd., Jining 272000, China)

**Abstract:**  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  emitted from coal combustion lead to serious environmental pollution. It is necessary to find a clean and efficient combined desulfurization and denitrification technology. Coal-based activated coke has attracted much attention due to its advantages such as high removal efficiency and strong regeneration ability. However, the current studies mainly focus on columnar and powdered active coke. To study the effect of preparation

收稿日期: 2023-12-15.

基金项目: 中国华能集团有限公司科技项目 (HNKJ21-H42).

作者简介: 李阳 (1989—), 男, 博士, 高级工程师, liyangs@tpri.com.cn.

通信作者: 竺耀东, 男, 硕士, 高级工程师, 1350710510@qq.com.

parameters and pretreatment on the physicochemical properties of large particle size coal-based activated coke, raw coal particles were preoxidized by high temperature air. Then, activated coke was prepared by carbonization and steam activation. The results show that the pore structure of carbonized char can be fully developed by long time activation at relatively low temperature. The pore volume and specific surface area are significantly increased. Using water vapor as the activator is beneficial to the synergistic development of micropores and mesopores, which is suitable for the preparation of large particle size activated coke with hierarchical pore. The specific surface area and mesoporous ratio of Fugu activated coke prepared at 700 °C for 3 h are 429.54 m<sup>2</sup>/g and 27.80%, respectively. The values of Datong activated coke prepared at 850 °C for 3 h are 892.20 m<sup>2</sup>/g and 21.46%, respectively. The internal structure of raw coal is changed by high temperature air preoxidation. After 15 h preoxidation at 200 °C, the internal chemical composition and structure of the oxidized coal are basically stable. A large number of oxygen-containing functional groups are formed during the consumption of the aliphatic structure. The influence of preoxidation on carbonization is rather obvious. The thermoplastic characteristic of oxidized coal during carbonization is significantly weakened, which reduces the pore blockage by tar. In addition, the condensation of macromolecules and the formation of pores are promoted by the cross-linking of oxygen-containing functional groups, which is beneficial to the pore development. Although the specific surface area and pore volume of the activated coke are both increased by preoxidation, the reaction path between the activator and the sample remains unchanged.

**Keywords:** coal-based activated coke; hierarchical pore; desulfurization and denitrification; steam activation; air preoxidation

近年来,虽然我国煤炭消耗总量在全国能源消耗总量中的占比逐年降低,但直到 2021 年仍占据主体地位(56.0%)<sup>[1]</sup>,煤炭燃烧排放大量的 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 等导致了严重的空气污染。目前燃煤电厂脱硫脱硝技术主要采用的是石灰石-石膏湿法脱硫+选择性催化还原法(SCR)脱硝<sup>[2]</sup>,但存在石灰石大量开采破坏当地环境、耗水量巨大、设备投资和维护运行成本高昂等问题<sup>[3]</sup>,因此希望探索一种新型的清洁高效的烟气联合脱硫脱硝技术。

活性焦是一种主要以煤炭为原料生产的多孔吸附材料,其内部微孔和介孔结构并存,比表面积和孔容较高,兼具物理和化学吸附能力<sup>[4]</sup>。SO<sub>2</sub> 分子在活性焦的微孔内与 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 反应生成硫酸并储存在介孔中,NO<sub>x</sub> 和 NH<sub>3</sub> 能够在活性焦的催化作用下反应生成 N<sub>2</sub>,从而实现污染物的联合脱除<sup>[5-6]</sup>。虽然与活性炭相比,活性焦的比表面积较低,对 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的吸附能力也略差,但其原料和制备成本低廉,抗碎强度高,再生能力强<sup>[7-8]</sup>,并且活性焦干法脱硫脱硝技术还有节约水资源、硫资源回收利用和避免二次污染等优点<sup>[3,8]</sup>,因此更适用于燃煤电厂脱硫脱硝过程中的大量使用。目前活性焦的制备方法主要分为物理法和化学法两种<sup>[9]</sup>,也有部分学者对物理-化学联合法进行了研究,但由于化学法(或物理-化学联合法)在制备过程中需要消耗大量化学活化剂(包括

NaOH、ZnCl<sub>2</sub> 等)<sup>[10]</sup>,会对制焦设备产生腐蚀并造成环境污染<sup>[11]</sup>,而物理活化法兼具低成本低污染的优点,更适合应用于工业中大规模制备活性焦。物理活化法包括炭化和活化两个阶段,炭化阶段在低温惰性气氛下对原料进行热解析出挥发分并形成初步孔隙,活化阶段则利用水蒸气、CO<sub>2</sub> 等物理活化剂对炭化料内外表面发生反应,形成发达的孔隙结构。不同活化剂制得的活性焦的孔隙分布情况不同,CO<sub>2</sub> 有利于微孔形成而水蒸气则促进形成更宽的孔径分布<sup>[12-13]</sup>。

目前工业应用中采用的主要是 5~9 mm 的成型柱状活性焦,但由于成型工艺复杂,成本高昂等问题阻碍了其在燃煤电厂中的大规模应用<sup>[14]</sup>。近年来,不定型活性焦的制备和脱硫性能研究引起了诸多学者的广泛关注,不定型焦的制备可选用中低阶煤作为原料,并且省去了原料的捏合成型等过程,有利于降低生产成本。Liu 等<sup>[15]</sup>选用 250~380 μm 的鸡西烟煤通过空气预氧化和 FeCl<sub>3</sub> 负载协同处理后制备出了比表面积高达 1 274.64 m<sup>2</sup>/g 的活性焦。Wang 等<sup>[16]</sup>选取了 9 种煤化程度不同的煤种作为研究对象,分析了煤阶对制备粉末活性焦的得焦率,理化特性和 SO<sub>2</sub> 吸附性能的影响。当前,对于不定型活性焦的研究主要集中在粉末状活性焦上,而对于与柱状活性焦粒径接近的毫米级大粒径不定型焦的制备研究则较少,并且在已有研究中对于毫米级大粒径不定型焦的制备参数

主要参考粉末状活性焦, 缺少对其最佳制备条件的研究<sup>[17-18]</sup>.

本文选择了两种典型中低阶煤制备毫米级不定型活性焦, 研究制备参数对得焦率和孔隙结构的影响并确定了最佳制备条件. 此外还对原煤进行了高温空气预氧化处理, 分析预氧化处理对原煤内部结构以及对制焦过程中样品理化特性的影响, 为不定型活性焦的制备和应用提供参考.

## 1 实验材料和方法

实验中筛分出粒径范围 8~10 mm 的府谷煤和大同煤为制焦原料, 置于 105 °C 干燥箱中干燥 24 h 后收集备用, 表 1 中列出了两种原料煤的工业分析和元素分析.

表 1 原料煤的工业分析和元素分析

Tab.1 Ultimate and proximate analysis of raw coals

煤种	工业分析/%			元素分析/%				
	$V_d$	$F_{c,d}$	$A_d$	$w_{c,d}$	$w_{H,d}$	$w_{O,d}^1$	$w_{N,d}$	$w_{S,d}$
府谷煤	36.22	60.41	3.37	79.53	4.59	14.52	1.07	0.30
大同煤	28.40	65.42	6.18	78.37	4.02	16.52	0.79	0.30

注: 1) 氧元素含量由差减法获得.

### 1.1 活性焦制备及原煤预处理

#### 1.1.1 活性焦制备

活性焦制备实验系统如图 1 所示, 主要由管式炉、配气系统、尾气净化系统和水蒸气制备系统组成. 炭化过程中原料煤平铺在瓷舟内, 活化过程中炭化料置于自制不锈钢样品管内, 样品管两端均匀开孔, 便于水蒸气通过. 首先对原煤颗粒进行炭化: 每次称取 3 g 原煤颗粒平铺在瓷舟中推入管式炉内恒温段, 在 400 mL/min 的  $N_2$  吹扫 30 min 后以 10 °C/min 的升温速率<sup>[17]</sup>从室温加热至 600 °C 并保持 2 h, 之后在  $N_2$  气氛下降至室温获得炭化料, 称重并计算炭化烧失率. 在炭化结束后取样观察发现无明显破碎现象, 炭化料粒径仍保持在毫米级, 之后对炭化料进行活化: 每次称取 3.0 g 炭化料置于自制不锈钢样品管内预先推入管式炉尾部位置, 在  $N_2$  氛围下将炉内温度从室温加热至设定活化温度(伴热带在石英管恒温段达到设定温度前预先 10 min 启动), 此时迅速将样品管推入管式炉中间位置, 调节  $N_2$  流量为 100 mL/min, 同时启动蠕动泵(去离子水流量为 0.03 mL/min), 由  $N_2$  携带水蒸气进入石英管中, 达到设定停留时间后, 关闭蠕动泵和伴热带升温装置, 在  $N_2$  气氛下降至室温获得活性焦, 称重并计算最终得焦率, 样品编号以府谷煤炭化料 700 °C 活化 2 h 为例, 记为 FG-700-2, 其余以此类推.

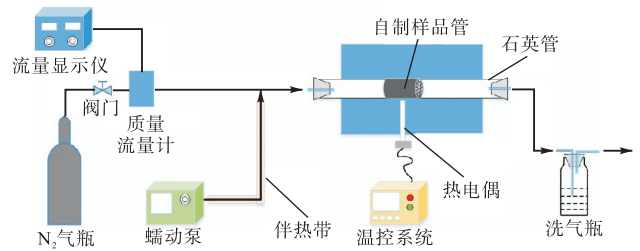


图 1 活性焦制备系统

Fig.1 Preparation system of activated coke

#### 1.1.2 原煤预处理

对府谷煤颗粒进行不同保温时间的高温空气预氧化处理制得氧化煤, 具体处理流程如下: 称取 10 g 提前干燥好的煤样放入马弗炉内, 在 200 °C 下暴露在空气中进行预氧化处理<sup>[19]</sup>1~30 h, 所得氧化煤样品分别记为 YZ(Y 指预氧化, Z 指停留时间). 之后对氧化煤依次进行炭化和活化获得氧化煤炭化料和氧化煤活性焦.

### 1.2 样品表征与分析

采用钨灯丝扫描电子显微镜(SU3500, Hitachi, 日本)观察样品的微观形貌; 选用全自动快速比表面与孔隙度分析仪(ASAP2460, Micromeritics, 美国)检测样品的孔隙结构参数; 选用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS50, ThermoFisher, 美国)测试样品中官能团种类和相对含量; 使用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance, Bruker ASA, 德国)表征样品的微晶结构; 选用拉曼光谱仪(InVia Qontor, Renishaw, 英国)测试表征各样品内部杂化碳结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 活化参数的选取

表 2 中列出了府谷煤炭化料在 700~750 °C 下活化 2~4 h 后所得各样品的得焦率及孔隙结构参数, 图 2 和图 3 分别为各样品的  $N_2$  吸附等温线和孔径分布曲线. 由表中数据可以看出, 升高活化温度和延长活化时间都会降低得焦率, 并且活化温度对得焦率的影响更加显著. 活化过程中, 升高温度有利于提高反应速率, 而延长活化时间使得更多的碳被消耗, 因此将导致得焦率降低. 在活化初期, 活化剂优先与炭化料内部高反应活性的无定形碳发生反应, 然后再与碳网平面上的活性位点反应<sup>[20]</sup>, 因此, 随着活化时间的延长, 无定形碳被消耗导致反应速率降低, 得焦率降低的趋势减缓.

在对炭化料进行活化后, 所制得的活性焦样品比表面积和总孔容最高分别达到了 595.82 m<sup>2</sup>/g 和 0.371 cm<sup>3</sup>/g, 说明在水蒸气的刻蚀作用下内部形成丰

表 2 府谷煤活性焦得焦率及孔隙结构参数

Tab.2 Yield and pore structure properties of different Fugu activated cokes

样品	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm	微孔孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔占比/%	介孔占比/%	得焦率/%
FG-700-2	$220.48 \pm 6.32$	0.113	2.050	0.081	71.68	26.44	$63.00 \pm 0.37$
FG-700-3	$429.54 \pm 4.78$	0.223	2.077	0.157	70.40	27.80	$60.95 \pm 0.09$
FG-700-4	$432.98 \pm 3.09$	0.206	1.903	0.163	79.13	16.90	$59.60 \pm 0.89$
FG-750-2	$399.46 \pm 7.57$	0.260	2.604	0.138	53.08	43.85	$56.20 \pm 0.15$
FG-750-3	$595.82 \pm 1.58$	0.371	2.491	0.223	60.11	37.74	$49.01 \pm 1.26$
FG-750-4	$546.14 \pm 2.43$	0.353	2.585	0.199	56.37	41.64	$47.35 \pm 0.54$

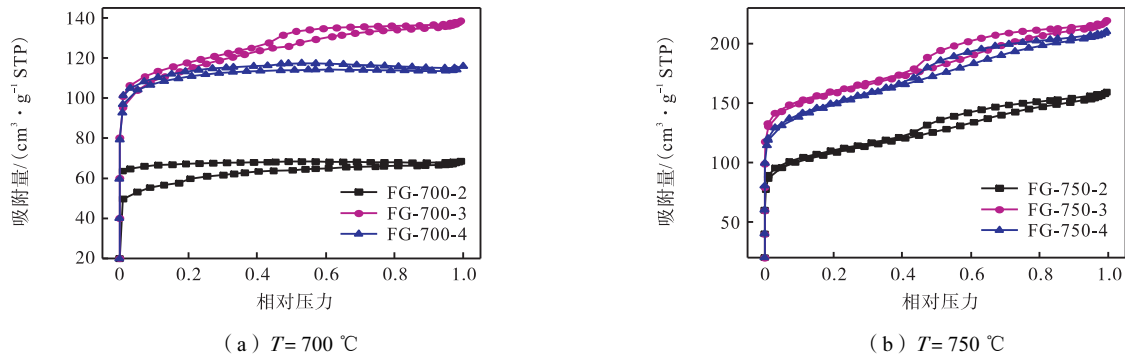
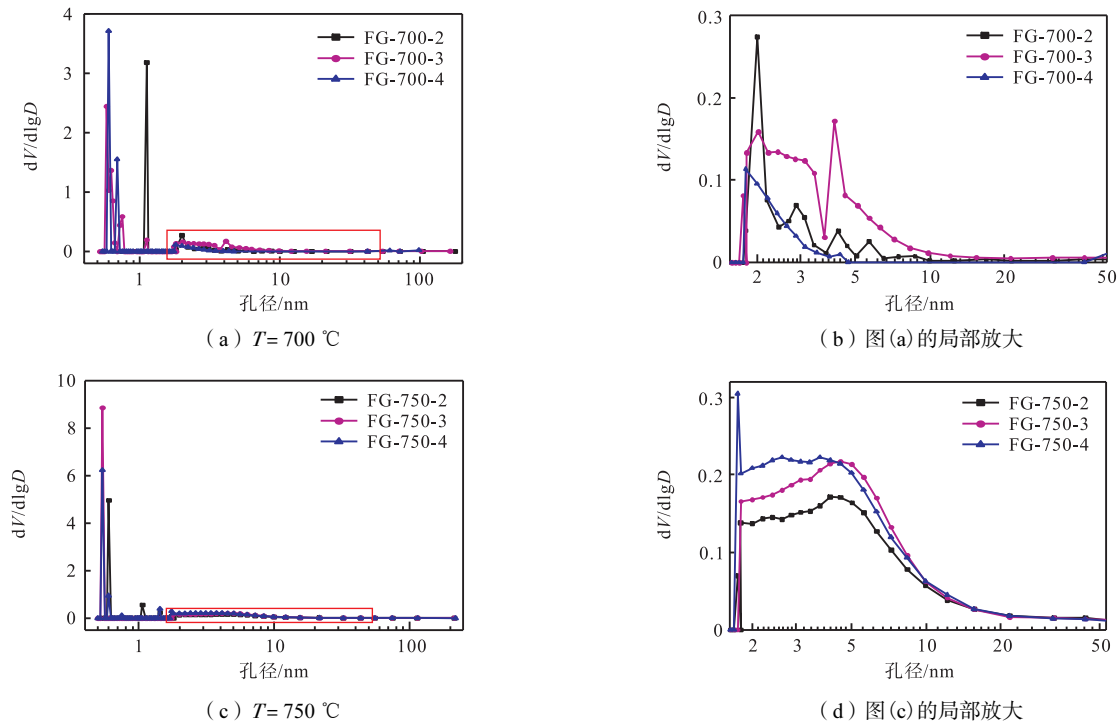
图 2 府谷煤活性焦  $\text{N}_2$  吸附等温线对比Fig.2  $\text{N}_2$  adsorption isotherms of different Fugu activated cokes

图 3 府谷煤活性焦孔径分布曲线对比

Fig.3 Pore-size distribution of different Fugu activated cokes

富的孔隙结构。SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 主要在微孔中发生吸附和转化,并以大中孔为产物储存场所和迁移通道,因此期望制备的活性焦内部不仅要有较大比表面积,还要形成微孔发达且具有适量介孔的分级孔结构以增强吸附效果<sup>[5,21]</sup>。从 N<sub>2</sub> 吸附等温线中可以看出,曲线都在较低的相对压力下迅速上升,之后稍有凸起,且中间段出现了回滞现象,吸脱附曲线未重合,介于 I 型

和 IV 型吸附等温线之间<sup>[22]</sup>,说明属于微孔和介孔并存的结构,这一点从孔径分布曲线中也可以看出。700 °C 活化 2~4 h 所得活性焦内部介孔占比在 16.90%~27.80%,分级孔结构良好,活化 3 h 所得活性焦比表面积 (429.54 m<sup>2</sup>/g) 和孔容 (0.223 cm<sup>3</sup>/g) 较高。当活化温度达到 750 °C 后,由于反应速率明显提高,扩孔作用增强,导致微孔比例大幅度降低,微孔

占比最高仅 60.11% (活化 3 h), 介孔占比过高不利于污染物的高效吸附. 根据以上分析和表中数据, 可选取 700 °C 活化 3 h 作为府谷煤炭化料的活化参数.

大同煤炭化料活化参数的选取过程与府谷煤类似, 但由于大同煤煤化程度与府谷煤相比较, 内部结构更加致密, 与活化剂的反应活性较低<sup>[16]</sup>, 在预实验中发现 750 °C 下活化 2~4 h 所得活性焦均为微孔型结构 (表 3 中未列出), 因此对大同煤炭化料在 800~850 °C 下进行活化, 所得结果如表 3、图 4 和图

5 所示. 可以看出, 活化温度为 800 °C 时, 所得活性焦内部介孔占比均小于 20%, N<sub>2</sub> 吸附等温线中回滞环并不明显, 吸附量主要还是在相对压力较低时迅速上升. 当活化温度升高到 850 °C 后, 由于反应速率明显提高, 扩孔作用增强, 随着活化时间的延长, 微孔占比逐渐降低, 活化 3 h 时, 介孔占比为 21.46%, 且比表面积和总孔容较高, 适宜作为大同煤炭化料的活化参数.

表 3 大同煤活性焦得焦率及孔隙结构参数

Tab.3 Yield and pore structure properties of different Datong activated coke samples

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm	微孔孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔占比/%	介孔占比/%	得焦率/%
DT-800-2	455.60 ± 4.24	0.219	1.923	0.176	80.37	3.20	61.99 ± 0.72
DT-800-3	651.90 ± 3.89	0.290	1.779	0.258	88.97	9.31	58.76 ± 2.11
DT-800-4	734.13 ± 6.11	0.334	1.820	0.291	87.13	10.78	57.17 ± 0.65
DT-850-2	523.45 ± 2.76	0.229	1.750	0.200	87.34	8.30	56.62 ± 1.80
DT-850-3	892.20 ± 6.49	0.452	2.026	0.348	76.99	21.46	53.19 ± 1.48
DT-850-4	428.98 ± 9.28	0.226	2.107	0.162	71.68	24.78	46.67 ± 1.61

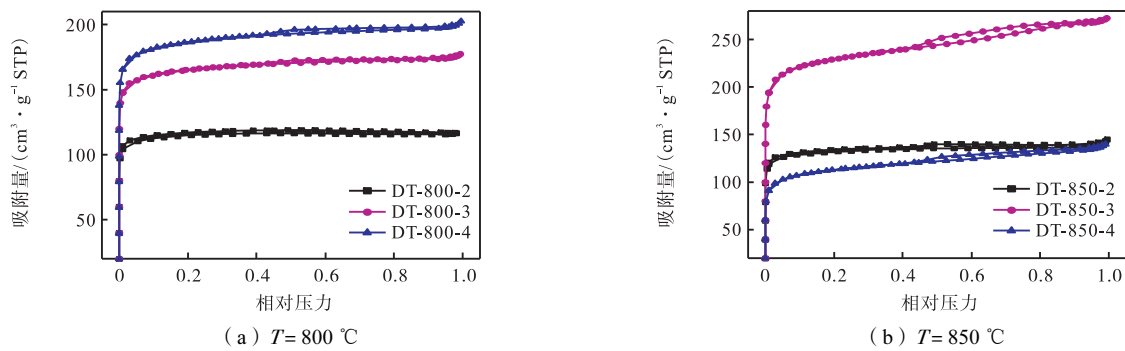


图 4 大同煤活性焦 N<sub>2</sub> 吸附等温线对比

Fig.4 N<sub>2</sub> adsorption isotherms of different Datong activated cokes

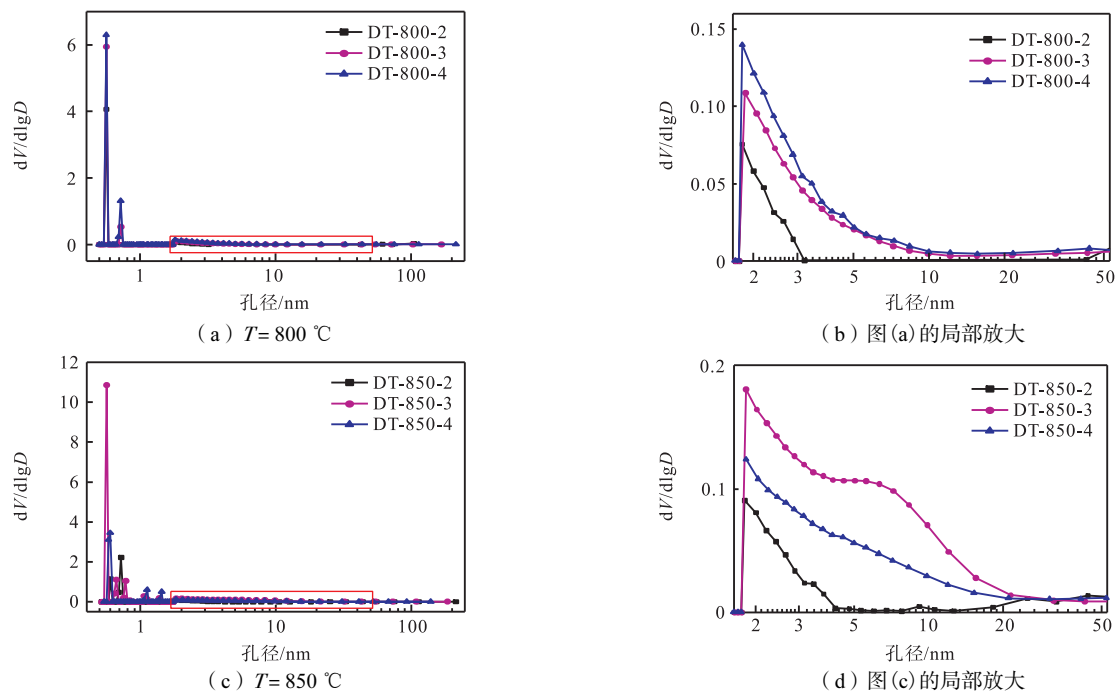


图 5 大同煤活性焦孔径分布曲线对比

Fig.5 Pore-size distribution of different Datong activated cokes

现有的研究表明,水蒸气作为活化剂制备活性焦有利于形成更宽的孔径分布,促进微孔和介孔协同发展<sup>[13,23]</sup>. Bai 等<sup>[23]</sup>在 800 ~ 1 000 °C,水蒸气体积分数 0 ~ 70% 条件下制备了煤焦活性焦,发现水蒸气活化有利于孔径分布更加均匀,随着水蒸气体积分数的提高,活性焦内部孔隙由微孔型逐渐向大中微孔并存过渡,大中孔占比不断提高.

为了研究水蒸气流量对不定型活性焦孔隙结构发展的影响规律,对府谷煤在选定的炭化活化参数条件下通过调节水蒸气流量(去离子水流量为 0.01 ~ 0.05 mL/min)制备活性焦,并对所得活性焦的孔隙结构参数进行表征,所得结果如表 4 和图 6 所示. 在本文实验条件下,随着水蒸气流量的增大,样品比表面积逐渐增大,得焦率降低,但当流量超过 0.03 mL/min 后各样品孔隙参数较接近. 从 N<sub>2</sub> 吸附等温线中可以看出,在低相对压力区,各样品的吸附量都接近垂直迅速升高,且随着去离子水流量的增大,吸附量也随

着增大;去离子水流量为 0.01 mL/min 和 0.02 mL/min 时,曲线在中相对压力区上升趋势十分平缓,说明存在一定的中孔结构但并不发达,而当去离子水流量升高到 0.03 mL/min 后,曲线出现回滞环,斜率明显增大且随着流量的增加而增大,可见中孔占比明显提高;在接近 1 的相对压力区域附近,流量低于 0.03 mL/min 的两条曲线陡然上升,说明有较多大孔存在,这也是导致样品的比表面积较低的主要原因,而流量高于 0.03 mL/min 后曲线只略微上翘,大孔含量较少,这一现象从表 1 中也可以看出. 由此可以推测在低水蒸气流量条件下, H<sub>2</sub>O(g) 对样品的刻蚀并不充分,在形成微孔的同时主要对样品表面或较大孔隙部位进行刻蚀,而当水蒸气流量增大后,活化反应更加充分,样品内部孔隙分布均匀程度提高,介孔占比接近 30%,若再进一步增大水蒸气流量可能再次导致大孔占比的增大<sup>[23]</sup>.

表 4 不同水蒸气流量条件下活性焦得焦率及孔隙结构参数

Tab.4 Yield and pore structure properties with different water vapor flow rates

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	总孔隙/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm	微孔孔隙/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	微孔占比/%	介孔占比/%	得焦率/%
H <sub>2</sub> O-0.01	287.18 ± 4.85	0.163	2.270	0.113	69.33	11.04	62.24 ± 0.34
H <sub>2</sub> O-0.02	326.17 ± 6.21	0.162	1.987	0.120	74.07	4.94	61.80 ± 0.07
H <sub>2</sub> O-0.03	429.54 ± 4.78	0.223	2.077	0.157	70.40	27.80	60.95 ± 0.09
H <sub>2</sub> O-0.04	465.03 ± 3.97	0.267	2.297	0.179	67.04	30.34	57.13 ± 0.14
H <sub>2</sub> O-0.05	499.73 ± 8.66	0.280	2.241	0.192	68.57	29.29	56.75 ± 0.16

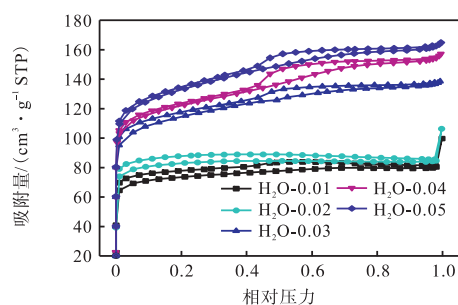


图 6 水蒸气流量对活性焦 N<sub>2</sub> 吸附等温线的影响

Fig.6 N<sub>2</sub> adsorption isotherms with different water vapor flow rates

## 2.2 预氧化时间的选取

府谷煤的煤化程度相比于大同煤明显更低,内部脂肪类结构含量丰富,在炭化阶段产生的塑性特征更加明显,因此考虑对其进行预氧化处理实现其内部有机结构的调整,研究预氧化对后续炭化和活化过程中理化特性的影响.

为了探究预氧化时间对府谷煤中有机结构的影响,对府谷煤颗粒进行不同时间的预氧化处理,图 7 为原煤及各氧化煤样品的 FTIR 图谱. 可以看出,原煤样品在 2 920 cm<sup>-1</sup> (—CH<sub>2</sub>)、2 850 cm<sup>-1</sup> (—CH) 和

1 438 cm<sup>-1</sup> (—CH<sub>3</sub>)<sup>[24]</sup>附近的特征峰较为明显,表明原煤中脂肪类 CH 化合物含量丰富. 当氧化时间达到 5 h 后, Y5 样品在上述波段附近的特征峰已经基本消失,并且在 1 709 cm<sup>-1</sup> (—COOH)<sup>[24]</sup>附近有新的特征峰形成,此外 C—O 官能团区域(主要在 1 800 ~ 1 000 cm<sup>-1</sup> 区域)变化明显,说明在足够长时间的预氧化处理后,煤中脂肪结构将被基本完全消耗,并且生成不同种类的含氧基团. 比较 Y15 和 Y30 的 FTIR 图谱,发现二者的差别已不明显,说明在预氧化超过 15 h 后,煤中成分和结构基本稳定.

由于在 1 800 ~ 1 000 cm<sup>-1</sup> 波段有多种含氧官能团的吸收峰相互叠加,难以对各个官能团的吸收峰强度进行定量分析,因此对这一波段的谱图进行分峰拟合,原煤及 Y15 的拟合结果如图 8 所示(该波段内各类特征基团数量较多,只标注了扫描谱线和拟合谱线). 在获得相应的特征峰参数信息后,将原煤及氧化煤的 C—O 键、C=O 双键(包括共轭 C=O 双键和羧基)峰面积以及二者之和除以对应样品芳香基 C=C 键峰面积,以表示各类含氧官能团的相对含量,结果如图 9 所示. 与原煤相比, Y1 样品中 C—O 结构略有减少,可能是部分低稳定性 C—O 结构被消

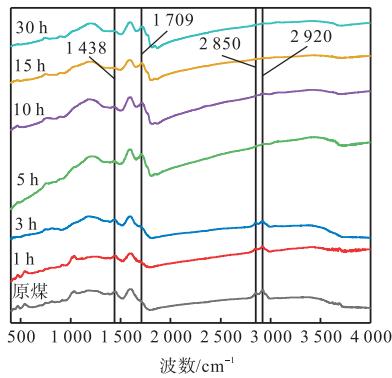
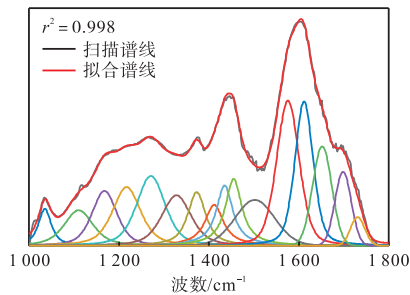
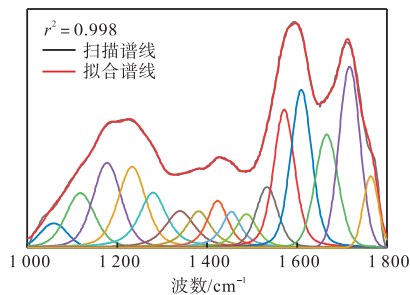


图7 原煤及氧化煤的 FTIR 图谱

Fig.7 FTIR spectra of raw coal and oxidized coals



(a) 原煤



(b) Y15

图8 原煤及 Y15 在 1000 ~ 1800 cm⁻¹ 波段分峰拟合结果

Fig.8 Curve-fitted FTIR spectra of the 1000—1800 cm⁻¹ zone for raw coal and Y15

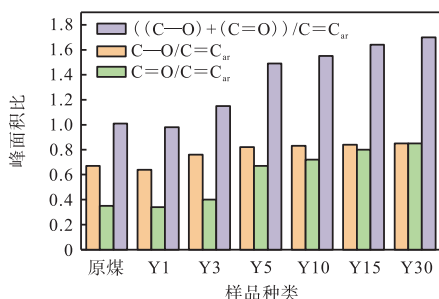


图9 原煤及预氧化煤在 1000 ~ 1800 cm⁻¹ 波段分峰拟合参数

Fig.9 Parameters of FTIR curve-fitting of the 1000—1800 cm⁻¹ zone for raw coal and Y15

耗. 随着预氧化时间的延长, C—O 结构和 C=O 结构的含量均逐渐增加, 但 C—O 结构含量增加趋势较

平缓, 主要是由于氧化过程中, C—O 结构在生成的同时也有一部分稳定性较低的转化成羧基等 C=O 结构或者生成气体产物而被消耗<sup>[25]</sup>, 而稳定的 C—O 结构逐渐积累, 因此, C—O 结构总量增加较为平缓; 而 C=O 结构由于氧化过程中羧基的不断生成和更高稳定性的羰基和芳香酯的形成, 含量明显增加. C—O 键、C=O 双键以及二者之和的含量变化趋势相似, 都是先增加后趋于稳定. 预氧化时间由 15 h 延长至 30 h, C—O 和 C=O 含量之和仅从 1.64 增加到 1.70, 变化很小, 因此可以认为在 200 °C 空气中暴露 15 h 已对煤样充分氧化. 在实际工程应用中, 15 h 的预氧化处理时间较长, 可能不易实现, 可以考虑在保证原料煤不发生燃烧的情况下适当提高预氧化温度来缩短预氧化时长; 可以选用大型回转炉低速转动, 在提高原料煤处理量的同时防止原料堆积导致底层物料预氧化不充分; 此外, 还可以利用压缩空气或者空气与纯氧混合并预热后通入炉内, 通过富集氧气含量缩短预氧化时间.

### 2.3 预氧化对制焦过程的影响

由 2.2 节所述, 可以选取 200 °C 预氧化 15 h 的样品进行后续的制焦实验. 首先对氧化煤在 600 °C 下炭化 2 h, 计算所得炭化料的炭化烧失率并对炭化料进行比表面积测试, 与原煤炭化料进行对比, 结果如表 5 所示. 可以看出预氧化煤炭化烧失率略有升高, 且比表面积从 7.68 m<sup>2</sup>/g 增加到了 17.00 m<sup>2</sup>/g, 说明预氧化过程有助于炭化过程中挥发分的析出和内部初步孔隙结构的发展. 使用扫描电镜 (SEM) 观察上述 2 个样品的表观形貌, 如图 10 所示. 原煤炭化料表面相对平整光滑, 有明显的塑性特征, 主要是由于其内部的脂肪族结构在热解过程中裂解产生的大量富氢自由基与其他自由基碎片结合生成液相流动物质 (胶质体) 并在其表面沉积<sup>[26]</sup>, 堵塞了炭化料内部和表面孔隙; 而在长时间预氧化后, 煤中脂肪族结构已经被充分消耗并且形成了丰富的含氧官能团结构, 在炭化过程中热塑性特征显著降低, 减少了焦油对孔隙的堵塞, 此外, 含氧官能团的交联作用<sup>[27]</sup>也促进了煤中大分子的收缩和孔隙的形成, 导致其表面更加粗糙多孔.

表5 原煤和氧化煤炭化料烧失率及比表面积

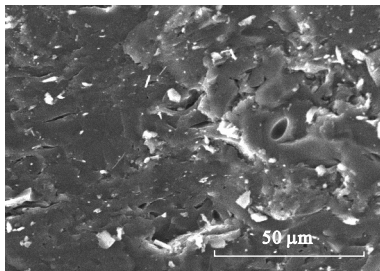
Tab.5 Yield and specific surface area of different samples

样品	炭化烧失率/%	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
原煤炭化料	27.24 ± 0.17	7.68 ± 0.95
氧化煤炭化料	29.73 ± 0.83	17.00 ± 1.27

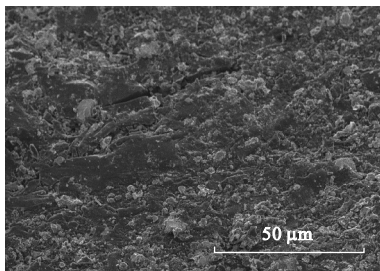
为了分析预氧化对煤热解后微晶结构的影响, 利用 XRD 粉末衍射法对原煤、氧化煤及对应炭化料进行测试, 结果如图 11 所示. 图谱中出现了两个特征

峰,  $2\theta \approx 24^\circ$  和  $2\theta \approx 43^\circ$  处分别对应 002 峰(芳香片层取向)和 100 峰(芳香片层尺寸)<sup>[28]</sup>. 两种炭化料的 002 峰强度均明显增强, 说明炭化后内部芳香片层有序性提高. 利用拟合软件对谱图进行平滑处理和分峰拟合后获得各特征峰的参数信息, 图 12 为氧化煤炭化料的拟合曲线, 再根据 Bragg 定律和 Scherrer 公式计算芳香片层的横向尺寸( $L_a$ )、堆叠厚度( $L_c$ )和片层间距( $d_{002}$ )<sup>[29]</sup>, 结果如表 6 所示.

与原煤相比, 氧化煤的堆积厚度  $L_c$  和片层间距  $d_{002}$  略有减小, 微晶片层尺寸  $L_a$  则明显减小, 主要是由于在预氧化过程中煤中大分子上相连的脂肪族侧链和交联键发生断裂, 产生的小分子化合物与氧气反应被消耗, 芳香层在片层方向(横向)上的断裂使得  $L_a$  减小, 而垂直于片层方向(纵向)上的断裂和小分子的消耗使得芳香层堆积厚度压缩,  $L_c$  和  $d_{002}$  减小.  $L_a/L_c$  减小说明微晶结构在横向上的断裂更加显著. 原煤在炭化后的  $L_a$  明显减小, 但大于氧化煤的  $L_a$ , 说



(a) 原煤炭化料



(b) 氧化煤炭化料

图 10 原煤及氧化煤炭化料表现形貌对比  
Fig.10 SEM images of different samples

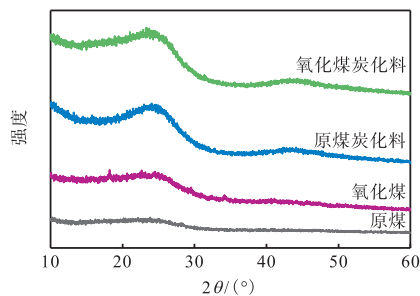
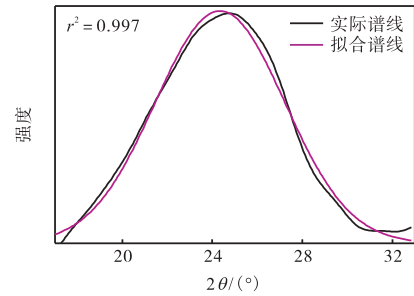
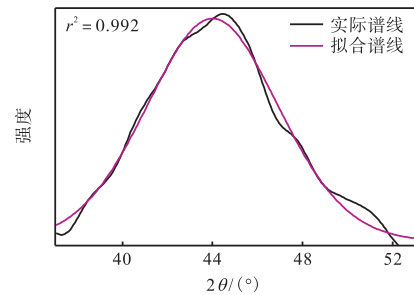


图 11 原煤、氧化煤及对应炭化料的 XRD 图谱  
Fig.11 XRD patterns of different samples



(a) 002 峰



(b) 100 峰

图 12 氧化煤炭化料 XRD 光谱分峰拟合图

Fig.12 Curve-fitting of the peaks for oxidized coal char

表 6 原煤、氧化煤及对应炭化料 XRD 谱峰拟合参数

Tab.6 Parameters of XRD curve-fitting of different samples

样品	$L_a/\text{nm}$	$L_c/\text{nm}$	$d_{002}/\text{nm}$	$L_a/L_c$
原煤	2.59	1.48	0.354	1.75
氧化煤	2.27	1.40	0.347	1.62
原煤炭化料	2.38	1.18	0.365	2.01
氧化煤炭化料	2.50	1.13	0.367	2.20

明虽然炭化过程中原煤内部大分子结构发生断裂解聚, 但原有含氧官能团的交联又使得片层尺寸有所增大. 由于氧化煤内部含氧官能团种类和数量增加导致其炭化过程中形成了更多的交联键, 炭化后  $L_a$  显著增大. 两种煤的  $L_c$  在炭化后都有所减小, 但原煤炭化料的  $L_c$  较大, 可能是由于虽然二者在炭化过程中大分子结构都发生解聚导致堆积厚度降低, 但原煤在炭化过程中经历塑性阶段所生成的液相流动物质(胶质体)有利于微晶片层在层片方向上的调整和有序堆砌; 而预氧化处理使得氧化煤的塑性特征减弱, 阻碍了微晶片层的纵向有序堆叠.

图 13 为原煤、氧化煤及对应炭化料的 Raman 图谱, 各图谱中均出现了 D 峰( $1350\text{ cm}^{-1}$ )和 G 峰( $1590\text{ cm}^{-1}$ )两个明显的特征峰, 分别表征样品的缺陷结构和石墨化程度<sup>[30]</sup>, 但仍有部分特征峰由于相互重叠而被隐藏, 因此, 利用拟合软件对谱图进行分峰拟合以获得各特征峰的参数信息. 本文中用 4 个子峰(D1、D3、D4 和 G 峰)对各样品的 Raman 谱图进行拟合, 其中 D3 峰( $1520\text{ cm}^{-1}$ , 无定形碳结构)采

用高斯函数拟合, G 峰、D1 峰( $1350\text{ cm}^{-1}$ , 大芳香缺陷结构)和 D4 峰( $1200\text{ cm}^{-1}$ , 交联结构)均采用洛伦兹函数拟合<sup>[31]</sup>. 图 14 给出了氧化煤炭化料的 Raman 光谱拟合曲线, 表 7 为拟合后各样品的特征峰面积比.

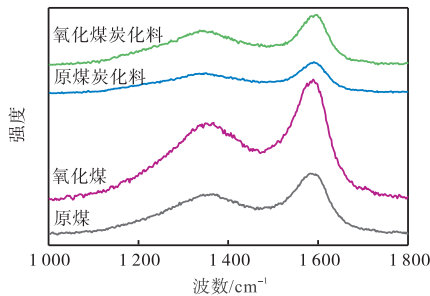


图 13 原煤、氧化煤及对应炭化料的 Raman 图谱  
Fig.13 Raman patterns of different samples

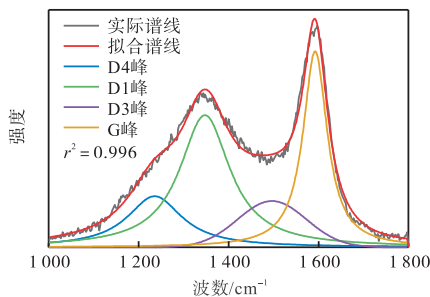


图 14 氧化煤炭化料 Raman 光谱分峰拟合曲线  
Fig.14 Curve-fitted Raman spectra of the 1000—1800  $\text{cm}^{-1}$  zone for oxidized coal char

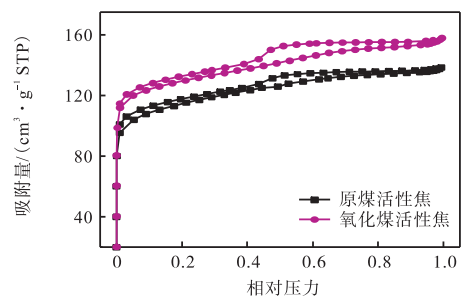
表 7 原煤、氧化煤及对应炭化料 Raman 谱峰拟合参数  
Tab.7 Parameters of Raman curve-fitting of different samples

样品	$A_{D1}/A_G$	$A_{D3}/A_G$	$A_{D1}/A_{D3}$	$A_{D4}/A_G$
原煤	1.459	0.350	4.166	0.472
氧化煤	1.844	0.264	6.984	0.445
原煤炭化料	1.509	0.376	4.013	0.526
氧化煤炭化料	1.406	0.441	3.186	0.595

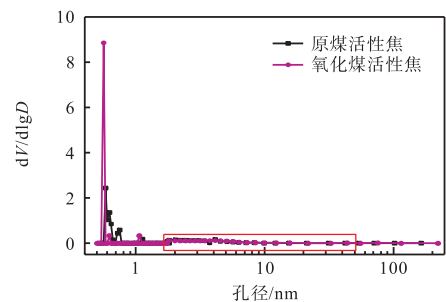
原煤在预氧化 15 h 后, 内部交联键和脂肪族侧链断裂导致大分子结构发生解聚, 同时部分小分子化合物被消耗, 导致大芳香结构增加 ( $A_{D1}/A_G$  增大) 而小芳香结构和交联结构有所减少 ( $A_{D3}/A_G$  和  $A_{D4}/A_G$  减小). 对比表中数据发现两种煤炭化后  $A_{D4}/A_G$  均有所增加, 但氧化煤炭化料的  $A_{D4}/A_G$  增加更显著, 说明其内部存在更多交联键, 主要由于氧化煤内部含氧官能团种类和含量更加丰富, 在炭化过程中含氧官能团裂解交联形成了更多的交联结构, 与 XRD 结果一致. 原煤炭化料的  $A_{D1}/A_G$  和  $A_{D3}/A_G$  均略有增大, 分析其炭化过程, 在热解初期, 内部大分子结构发生剧烈的解聚过程, 小分子化合物含量迅速增加, 其中挥发分大量挥发, 而未能挥发的小分子在颗粒内部和表面沉积, 之后的缩聚过程中由于交联键的形成导致了

小芳香结构的增多, 并且小芳香结构也向大芳香结构发生转变. 而 Y15T 的  $A_{D1}/A_G$  明显减小,  $A_{D3}/A_G$  明显增大, 由于在预氧化过程中大分子结构已经发生初步解聚导致  $A_{D1}/A_G$  明显增大, 因此在热解过程中大芳香结构也发生裂解导致  $A_{D1}/A_G$  减小和  $A_{D3}/A_G$  增大.

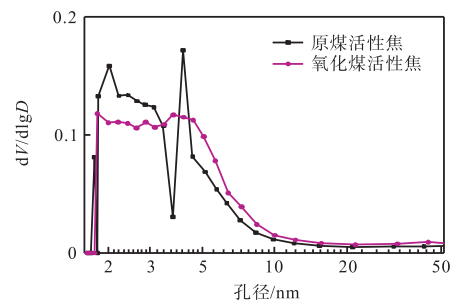
在完成炭化实验后, 对氧化煤炭化料在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  下活化 3 h 制备氧化煤活性焦, 并与原煤活性焦对比, 所得活性焦的得焦率和孔隙结构参数如表 8 所示. 图 15 为原煤活性焦和预氧化煤活性焦的  $\text{N}_2$  吸附脱附曲线和孔径分布曲线对比. 可以看出, 两种活性焦的  $\text{N}_2$  吸附脱附曲线形状相似,  $\text{N}_2$  吸附量在低压下均迅速增加, 说明二者内部都含有丰富的微孔. 随着相对压力逐渐增大, 吸附脱附曲线不在重叠并产生明显的回滞环, 并且在相对压力约 0.45 附近回滞环最宽, 表明内部存在一定量的中孔. 氧化煤活性焦在低压下



(a)  $\text{N}_2$  吸附等温线



(b) 孔径分布



(c) 图 (b) 的局部放大

图 15 原煤活性焦和氧化煤活性焦  $\text{N}_2$  吸附等温线和孔径分布曲线对比  
Fig.15  $\text{N}_2$  adsorption isotherms and pore-size distribution of different activated cokes

的吸附量和回滞环面积均大于原煤活性焦,说明其内部微孔和中孔都更多,这一点表 8 中数据也可看出. 与原煤活性焦相比,预氧化煤活性焦的比表面积、微孔孔容和介孔孔容均有所增加,微孔占比由 70.40% 升高到 73.23% 且微孔分布左移,说明微孔和介孔都进一步发展并且形成了孔径更小的微孔. 氧化煤炭化料内部孔隙更加丰富,有利于水蒸气在颗粒内部扩散. 此外,其内部的含氧官能团和炭化过程产生的缺陷结构作为活性位点<sup>[32]</sup>,有利于提高活化反

应速率,促进造新孔过程形成更多微孔.

根据以上分析可知,充分的高温空气预氧化处理可以消耗原煤内部的脂肪族结构并且形成不同种类和数量的含氧官能团,对炭化过程影响较明显,有利于减弱热塑性特征,促进初步孔隙结构的发展和内部缺陷结构的形成;但对活化过程的影响较小,虽然提高了活性焦的比表面积和孔容,但并不能对活化剂和样品之间的成孔路径产生显著改变.

表 8 原煤活性焦和氧化煤活性焦得焦率及孔隙结构参数

Tab.8 Yield and pore structure properties of different activated cokes by raw coal and oxidized coal

样品	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm	微孔孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔占比/%	介孔占比/%	得焦率/%
原煤焦	429.54 ± 4.78	0.223	2.077	0.157	70.40	27.80	60.95 ± 0.09
氧化煤焦	499.70 ± 3.09	0.269	2.153	0.197	73.23	24.54	59.91 ± 0.86

### 3 结 论

本文通过炭化-水蒸气活化两步法制备毫米级不定型活性焦,研究了制备参数和高温空气预氧化处理对制焦过程中样品理化特性的影响,主要结论如下:

(1) 低温长时间水蒸气活化可使炭化料内部孔隙充分刻蚀,显著提高比表面积和孔容,适量的水蒸气流量有利于活性焦内部微孔和介孔协同发展. 700 °C 活化 3 h 所得府谷煤活性焦的最终得焦率为 60.95%, 比表面积 429.54  $\text{m}^2/\text{g}$ , 介孔占比为 27.80%; 850 °C 活化 3 h 所得大同煤活性焦的得焦率为 53.19%, 比表面积 892.20  $\text{m}^2/\text{g}$ , 介孔占比为 21.46%. 验证了大粒径煤颗粒低温长时间活化制备分级孔结构活性焦的可行性.

(2) 高温空气预氧化处理能够改变原煤内部有机结构,对府谷煤颗粒在 200 °C 下预氧化 15 h 后,氧化煤内部成分和结构基本稳定,脂肪结构被消耗的同时生成了大量含氧官能团,有助于调控后续炭化活化过程中样品理化特性.

(3) 预氧化处理对炭化过程的影响较为显著,氧化煤在炭化过程中热塑性特征显著降低,减少了焦油对孔隙的堵塞,此外,含氧官能团的交联作用也促进了煤中大分子的收缩和孔隙的形成,从而促进初步孔隙的发展. 与原煤活性焦相比,预氧化煤活性焦的比表面积、微孔孔容和介孔孔容均有所增加,微孔占比由 70.40% 升高到 73.23% 且微孔分布左移,说明微孔和介孔都进一步发展并且形成了孔径更小的微孔.

### 参考文献

[1] 中华人民共和国国家统计局. 2022 年中国统计年鉴

[M]. 北京: 中国统计出版社, 2022.

National Bureau of Statistics of China. *China Statistical Yearbook-2022*[M]. Beijing: China Statistics Press, 2022 (in Chinese).

[2] 赵 雪, 程 茜, 侯俊先. 脱硫脱硝行业 2017 年发展综述[J]. 中国环保产业, 2018, 241(7): 10-24.

Zhao Xue, Cheng Xi, Hou Junxian. Development report on desulfurization and denitration industry in 2017[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2018, 241(7): 10-24 (in Chinese).

[3] Atanes E, Nieto-Marquez A, Cambra A, et al. Adsorption of  $\text{SO}_2$  onto waste cork powder-derived activated carbons[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211: 60-67.

[4] 张翠清, 郭 治, 杜铭华. 煤基活性焦吸附  $\text{SO}_2$  的机理研究[J]. 神华科技, 2010, 8(5): 76-79.

Zhang Cuiqing, Guo Zhi, Du Minghua. Kinetic mechanism of coal-based active coke desulphurization[J]. *Shenhua Science and Technology*, 2010, 8(5): 76-79 (in Chinese).

[5] Zawadzki J. Infrared studies of  $\text{SO}_2$  on carbons(I): Interaction of  $\text{SO}_2$  with carbon-films[J]. *Carbon*, 1987, 25(3): 431-436.

[6] 李爱民, 雷 军, 龚铁强. 中小型燃煤烟气脱硝实验研究[J]. 煤化工, 2007, 129(2): 43-45.

Li Aijun, Lei Jun, Gong Tieqiang. Flue gas denitrification for medium and small size coal burning devices[J]. *Coal Chemical Industry*, 2007, 129(2): 43-45 (in

- Chinese).
- [7] 卫冬丽, 邢德山, 韩虹琳. 活性焦制备工艺对其性能的影响研究[J]. 电力科技与环保, 2012, 28(5): 11-14.
- Wei Dongli, Xing Deshan, Han Honglin. Study on effect of preparation conditions on activated coke's property[J]. *Electric Power Technology and Environmental Protection*, 2012, 28(5): 11-14(in Chinese).
- [8] 朱 严, 曾伟强, 王勤辉, 等. 循环流化床煤热解半焦制备脱硫用活性焦[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 333-338.
- Zhu Yan, Zeng Weiqiang, Wang Qinhui, et al. Activated coke prepared by circulating fluidized bed coal pyrolysis semi-coke for desulphurization[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(2): 333-338(in Chinese).
- [9] Zhou Binxuan, Wang Tao, Xu Tianming, et al. Comparative study on the preparation of powdered activated coke for SO<sub>2</sub> adsorption: One-step and two-step rapid activation methods[J]. *Fuel*, 2021, 288: 119570.
- [10] 孙龙梅, 张丽平, 薛建华, 等. 活性炭制备方法及应用的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2016, 33(3): 5-8.
- Sun Longmei, Zhang Liping, Xue Jianhua, et al. Research progress on preparation methods and applications of activated carbon[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2016, 33(3): 5-8(in Chinese).
- [11] 李建生, 高长青, 王 雪, 等. 高性能活性炭开发生产中的无机活化剂[J]. 无机盐工业, 2019, 51(8): 1-6.
- Li Jiansheng, Gao Changqing, Wang Xue, et al. Inorganic activators utilized in development and production of high performance activated carbon[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(8): 1-6(in Chinese).
- [12] Nabais J M V, Nunes P, Carrott P J M, et al. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO<sub>2</sub> and steam activation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(3): 262-268.
- [13] Li Yukun, Lu Lin, Lyu Shuang, et al. Activated coke preparation by physical activation of coal and biomass co-carbonized chars[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105137.
- [14] 李 健, 高继贤, 张 青, 等. 贵溪铜冶炼环集烟气的活性焦脱硫工程应用[J]. 有色冶金设计与研究, 2011, 32(2): 19-21.
- Li Jian, Gao Jixian, Zhang Qing, et al. Engineering application of fugitive gas desulphurization with activated coke in copper smelting process, Guixi Smelter[J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2011, 32(2): 19-21(in Chinese).
- [15] Liu Dongdong, Jia Boyin, Liu Xiujuan, et al. Effects of oxygen functional groups and FeCl<sub>3</sub> on the evolution of physico-chemical structure in activated carbon obtained from Jixi bituminous coal[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(16): 8569-8579.
- [16] Wang Tao, Zhou Binxuan, Li Cheng, et al. Preparation of powdered activated coke for SO<sub>2</sub> removal using different coals through a one-step method under high-temperature flue gas atmosphere[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 153: 104989.
- [17] 陈兰鑫. 不定型活性焦孔结构与机械强度调控规律及方法[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- Chen Lanxin. Regulation Law and Method of Pore Structure and Mechanical Strength of Unshaped Activated Coke[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022(in Chinese).
- [18] 皮信信. 碳基材料对燃煤烟气硫资源回收过程的强化机制与方法[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- Pi Xinxin. Strengthening Mechanism and Method of Carbon-based Materials in the Recovery Process of Coal-fired Flue Gas Sulfur Resources[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021(in Chinese).
- [19] Liu Dongdong, Gao Jihui, Cao Qingxi, et al. Improvement of activated carbon from Jixi bituminous coal by air peroxidation[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1406-1415.
- [20] Wang M J, Roberts G D, Kochanek A M, et al. Raman spectroscopic investigations into links between intrinsic reactivity and char chemical structure[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1): 285-290.
- [21] Sun Fei, Gao Jihui, Liu Xin, et al. A systematic investigation of SO<sub>2</sub> removal dynamics by coal-based acti-

- vated cokes: The synergic enhancement effect of hierarchical pore configuration and gas components[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 1895-1901.
- [22] Lowell S, Shields J E, Thommes M, et al. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*[M]. Berlin: Springer Netherlands, 2004.
- [23] Bai Yonghui, Lü Peng, Yang Xuhao, et al. Gasification of coal char in H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> atmospheres: Evolution of surface morphology and pore structure[J]. *Fuel*, 2018, 218: 236-246.
- [24] Petersen H I, Rosenberg P, Nytoft H P. Oxygen groups in coals and Alginite-rich kerogen revisited[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 74(2): 93-113.
- [25] 张兰君, 李增华, 李金虎, 等. 煤表面含碳官能团低温氧化规律 XPS 技术研究[J]. *煤炭技术*, 2016, 35(6): 226-228.
- Zhang Lanjun, Li Zenghua, Li Jinhu, et al. XPS research on surface carbon functional groups of coal during low-temperature oxidation[J]. *Coal Technology*, 2016, 35(6): 226-228 (in Chinese).
- [26] He Xinfu, Jin Lijun, Wang Ding, et al. Integrated process of coal pyrolysis with CO<sub>2</sub> reforming of methane by dielectric barrier discharge plasma[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(9): 4036-4042.
- [27] Nomura S, Thomas K. Fundamental aspects of coal structural changes in the thermoplastic phase[J]. *Fuel*, 1998, 77(8): 829-836.
- [28] Li Wu, Zhu Yanming. Structural characteristics of coal vitrinite during pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(6): 3645-3654.
- [29] Feng Bo, Bhatia K S, Barry C J. Structural ordering of coal char during heat treatment and its impact on reactivity[J]. *Carbon*, 2002, 40(4): 481-496.
- [30] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. Raman micro spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information[J]. *Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society*, 2005, 43(8): 1731-1742.
- [31] Sheng Changdong. Char structure characterised by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity[J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2316-2324.
- [32] Serrano T B, Muñozguillena M J, Linares S A, et al. Activated carbons from Spanish coals. 3. Preoxidation effect on anthracite activation[J]. *Energy & Fuels*, 1997, 11(4): 785-791.