

文章编号:1673-9469(2023)04-0089-06

DOI:10.3969/j.issn.1673-9469.2023.04.013

低阶煤快速干馏残渣中萃取沥青的热解特性研究

虞添傲,刘振莲,侯佳欣,何金隆,朱亚明*,程俊霞,赵雪飞

(辽宁科技大学化工学院,辽宁鞍山114051)

摘要: 对低阶煤干馏残渣的高效利用是实现低阶煤洁净、高效利用的重要途径之一。该文以洗油为萃取剂对低阶煤快速干馏残渣进行萃取处理得到萃取沥青。利用热失重分析仪研究了萃取沥青的热解动力学。采用 Flynn-Wall-Ozawa 和 Kissinger-Akahi-ra-Sunose 计算了萃取沥青的热解反应活化能,并结合 Satava-Sestak 分析方法求解热解反应动力学参数。实验结果表明 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$ 是最佳机理函数 ($n=4$), 反应活化能为 91.43 kJ/mol, 指前因子 $A = 4.07 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ 。将萃取沥青进行热转化处理得到沥青焦,利用偏光显微镜、显微强度测试和拉曼光谱以及相应的分峰拟合等方法对萃取沥青焦的性质进行了研究。结果表明:萃取沥青焦是以中粒镶嵌结构(Mm)和细粒镶嵌结构(Mf)为主的镶嵌结构沥青焦,其显微强度为 85.05%,石墨微晶含量 I_G/I_{All} 为 15.13%,无定形碳含量 I_{D3}/I_{All} 为 12.07%。该研究从沥青回收与利用角度探究低阶煤干馏残渣的利用途径,为实现低阶煤洁净、高值利用提供一定理论依据和实验依据。

关键词: 低阶煤快速干馏;残渣;萃取沥青;热解反应动力学;沥青焦

中图分类号:TQ52

文献标识码:A

Study on Pyrolysis Characteristics of Extracted Pitch from Residue of Rapid Destructive Distillation of Low Rank Coal

YU Tianao, LIU Zhenlian, HOU Jiixin, HE Jinlong, ZHU Yaming*, CHENG Junxia, ZHAO Xuefei
(College of Chemical Engineering, University of Science and Technology, Anshan, Liaoning 114051, China)

Abstract: The efficient use of low rank coal distillation residue is one of the important ways to achieve clean and efficient use of low rank coal. The extracted pitch was obtained by extracting the residue of rapid destructive distillation of low-rank coal using washing oil as solvents. The pyrolysis kinetics of the extracted pitch was investigated using a thermogravimetric analyzer. The activation energy of the pyrolysis reaction of the extracted pitch was calculated using Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger-Akahi-ra-Sunose, and the kinetic parameters of the pyrolysis reaction were solved using the Satava-Sestak analysis method. The experimental results showed that $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$ was the optimal mechanism function ($n=4$), with a reaction activation energy of 91.43 kJ/mol and a pre-exponential factor of $A = 4.07 \times 10^{13}$. The extracted pitch was subjected to thermal conversion treatment to obtain pitch coke. The properties of the extracted pitch coke were studied using methods, e. g., polarizing microscopy, microstrength testing, Raman spectroscopy, and the corresponding peak fitting. The results showed that the extracted pitch coke was a mosaic structure mainly composed of medium particle mosaic structure (Mm) and fine particle mosaic structure (Mf). The microstrength of the pitch coke was 85.05%, the graphitic carbon microcrystal content (I_G/I_{All}) was 15.13%, and the amorphous carbon content (I_{D3}/I_{All}) was 12.07%.

收稿日期:2023-03-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22208138);辽宁省自然科学基金资助项目(2021-MS-306, 2021-BS-245);辽宁省教育厅基金资助项目(2020LNQN03, LJKZ0309);辽宁科技大学优秀青年基金资助项目(2021YQ06);辽宁科技大学研究生科技创新项目(LK-DYC202314)

作者简介:虞添傲(2000-),男,上海人,硕士研究生,主要从事特种沥青研究。

* 通讯作者:朱亚明(1989-),男,安徽安庆人,博士,副教授,博士生导师,主要从事煤焦油深加工,低阶煤/生物质/沥青基功能炭材料研究。

I_{All}) was 12.07%. This study explores the utilization pathways of low rank coal carbonization residue from the perspective of asphalt recovery and utilization, providing a theoretical and experimental basis for achieving clean and high-value utilization of low rank coal.

Key words: rapid destructive distillation of low rank coal; residue; extracted pitch; pyrolysis reaction kinetics; pitch coke

2021年,全国两会将“30·60”双碳目标纳入我国生态文明建设整体布局^[1]。截至2020年,我国能源消费总量中,煤炭占比高达56.8%,以煤炭为主的能源结构在短时间内不会改变,以煤炭为首的能源行业转型优化迫在眉睫^[2]。中国已探明的煤炭可采储量为1 145亿吨,截至2019年低阶煤产量占我国煤炭总产量55%以上^[3-4]。现阶段低阶煤的主要利用方式包括直接燃烧发电,干馏热解生产煤气、煤焦油和半焦^[5]。

低阶煤采取不同工艺进行中低温干馏过程中,产生的焦油品质及组成差别明显^[5-6]。例如,低阶煤为原料进行快速干馏过程中,产生的焦油重质组分(焦油渣/残渣)中含有大量的微小炭质颗粒、无机矿物质等,影响其高附加值利用。事实上,低阶煤快速热解残渣中除了大量无机物质外,低阶煤快速干馏过程中产生的重质芳烃(沥青类物质)含量更高。重质芳烃类沥青物质,作为人造炭材料前驱体,被广泛用作制备特种沥青、沥青焦、针状焦^[7-9]等,在储能领域和超高功率石墨电极制备领域大放异彩^[10-12]。换句话说,对低阶煤快速热解残渣进行高附加值利用的重要途径之一是制备炭材料。

诸多研究者表明^[13-14],从焦油渣中分离煤沥青类重质芳烃的重要方法之一是利用溶剂萃取分离法。例如,唐闲逸等^[15]以中温沥青为原料,溶剂萃取法制备出了几乎不含喹啉不溶物的精制沥青。程时富等^[16]以煤液化残渣为原料,洗油为溶剂通过萃取分离法制备了煤液化沥青。此外,以重质芳烃类物质为原料制备炭材料的过程中均要经历热转化过程。因此,明确其热解特性及热转化行为意义重大。鉴于此,本工作以低阶煤快速干馏残渣为原料,洗油为溶剂,通过萃取热过滤法获得萃取沥青。利用热失重分析仪获得热解数据为基础,采用 Flynn-Wall-Ozawa 法和 Kissinger-Akahi-ra-Sunose 法计算得到反应活化能,并结合 Sata-va-Sestak 法求解热解反应动力学参数。将萃取沥青进行热转化处理得到沥青焦,利用偏光显微镜、显微强度测试和拉曼光谱等方法进行微观结构表征,从不同角度探究低阶煤干馏残渣的利用途径,

为实现低阶煤洁净高效利用提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 萃取沥青的制备

将低阶煤快速热解残渣和焦化洗油按1:3的比例装入三口烧瓶内,升温至140℃萃取处理2h(持续搅拌)。待萃取过程结束,使用布氏漏斗趁热过滤。将滤液蒸馏至液相温度为360℃得到萃取沥青。具体萃取操作流程如图1所示。

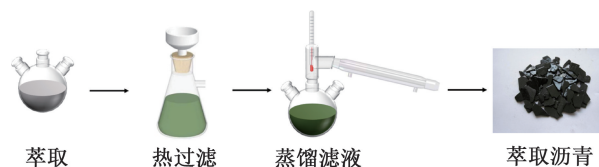


图1 萃取沥青制备流程

Fig. 1 Preparation process of extraction bitumen

1.2 萃取沥青的热转化和炭化

称取一定量萃取沥青装入支口玻璃试管中,然后放入试管炉中以1℃/min的升温速率升至500℃,恒温4h后得到萃取沥青生焦。称取一定量萃取沥青生焦放入瓷舟中,然后将瓷舟转移至管式电阻炉中,以5℃/min的升温速率加热至1400℃并恒温1h(以N₂为保护气),完成炭化实验得到萃取沥青焦。

1.3 分析表征

萃取沥青的热解特性分析在热重分析仪 TG/DTA(TAQ500,美国)上完成,是通过程序操控分析试样的重量随着温度的升高而变化,探究萃取沥青的热解特性和动力学研究^[17]。测试条件:采用斜坡方式,温度自室温升至750℃,全程均通入氮气和冷凝水。

萃取沥青焦的光学结构用德国 Carl Zeiss 公司生产的型号为 Axioscop A1 Pol 的光学显微镜进行分析。使用研钵将热转化物粉碎至0.6~1.25mm,将粉碎后的粉末与树脂混合倒入模具,待样品冷却凝固后,通过砂纸打磨、抛光树脂后观察其显微

结构。利用偏光显微镜自带计数软件对样品中各光学异性组分含量进行统计,统计过程中有效点个数超过 200 个,以保证结果的准确性。

萃取沥青显微强度测试选择 Ragan&Marsh 法。称取 2 g 粒径为 0.6~1.25 mm 的热转化产物,转速为 25 r/min 持续 32 min,分别称量 >0.6 mm, 0.2~0.6 mm 和 <0.2 mm 的焦样质量且分别以 R1、R2 和 R3 表示。样品的碳微晶结构分布状况用法国生产的拉曼光谱分析仪 (LabRAM HR Evolution, JOBIN YVON) 进行表征,为了更好地分析样品的碳微晶结构分布状况,按照文献 [18] 报道的分峰拟合数学方法将 Raman 光谱一阶谱数据拟合成 5 个峰,除了 D3 峰为 Gaussian 拟合峰外,其他 4 个峰均为 Lorentz 拟合峰。

2 结果与讨论

2.1 萃取沥青的基础物性研究

低阶煤快速干馏残渣和萃取沥青的基础物性如表 1 所示,测试方法采用 GB/T 2290—2012。

2.2 萃取沥青的热解特性分析

萃取沥青的热分解特性研究可以反映一定的物质热稳定性和反应活性,是一种常用的分析手段。萃取沥青在四种升温速率 (3.0、6.0、9.0、

12.0 K/min) 下的 TG/DTG 曲线如图 2 所示。

根据图 2 可得,虽然升温速率各不相同,但萃取沥青 TG (热失重) 和 DTG (微商热重) 曲线走势基本接近并且随着升温速率提高,试样的热解开始温度 (380 K 升至 450 K)、热解结束温度 (700 K 升至 750 K) 和最大热解速率温度均有升高趋势。由图 2(a) 可知,萃取沥青集中在 350~800 K 之间发生反应,有两个显著的失重期。由图 2(b) 可知,萃取沥青具有两个快速失重极限点,分别为 450 K 和 720 K,热失重仪持续升温 800 K 后,热解反应基本结束,继续升温对萃取沥青的失重影响很小。

煤沥青的热解是一个相当复杂的过程,为了对其深入研究,本次实验借助动力学手段探究萃取沥青动力学参数和机理模型,以达到用理论基础研究热解规律的目的。将萃取沥青在四种升温速率 (3.0、6.0、9.0、12.0 K/min) 下进行热解试验,萃取沥青热解曲线见图 2。

由图 2 可知,随着升温速率的增加,萃取沥青的 TG/DTG 曲线显然具有缓慢“向右移动”的趋势并且热解开始和失重终止温度逐渐递增,由于在热解过程中需要一定时间使萃取沥青中的轻组分和挥发物逸出,随着升温速率上升,部分轻组分和挥发物到达相应的温度时来不及逸出从而产生滞后,被迫在更高的温度下逸出。

表 1 干馏残渣和萃取沥青的基础物性

Tab. 1 Basic physical properties of dry distillation residues and extracted pitch

样品	YC/%	SP/°C	CV/%	A/%	V/%	TI/%	QI/%
快速干馏残渣 (DDTR)	—	125	49.54	5.02	64.18	34.11	19.72
萃取沥青 (EP)	70	118	48.68	0.06	61.96	31.12	0.19

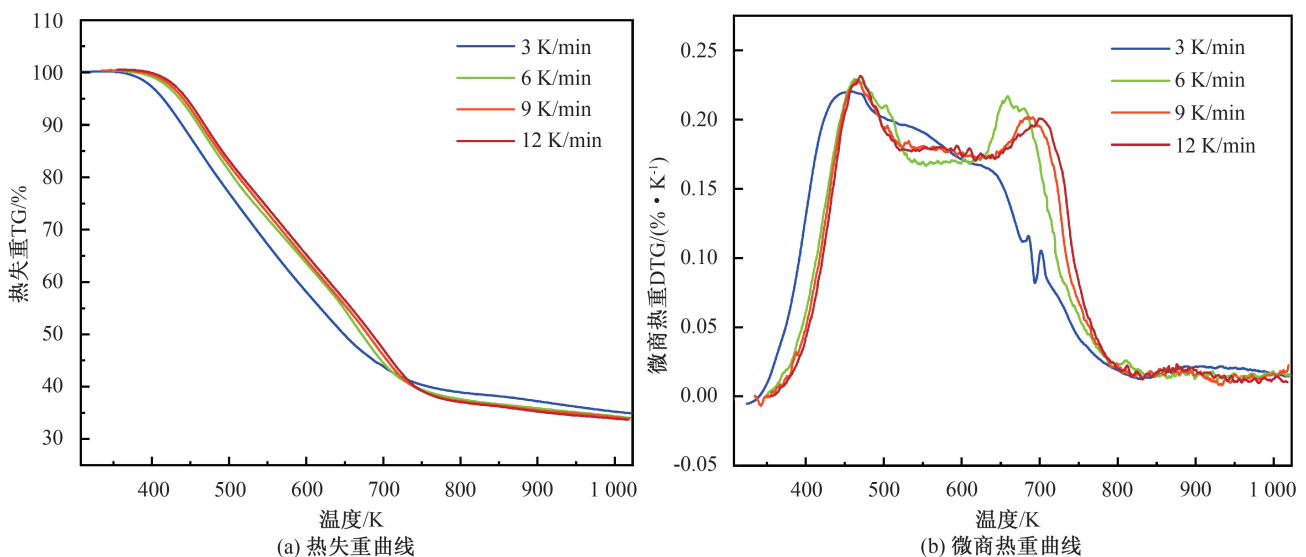


图 2 萃取沥青的 TG/DTG 曲线

Fig. 2 TG/DTG curves of extracted pitch

将热解数据进行数学处理,利用不同处理模型对萃取沥青的动力学参数进行计算。本实验采用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 和 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 处理法,FWO 法和 KAS 法表达式分别见式(1)和式(2)。

$$\lg\beta = \lg \frac{AE}{G(\alpha)R} - 2.315 - 0.456 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{G(\alpha)R} - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中, R —气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T —温度(K); $G(\alpha)$ —积分机理函数; β —升温速率($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$); E —活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); α —转化率; A —指前因子(min^{-1})。

由于煤沥青热解的特性,热解反应的前期和后期数据在反映热解过程上存在一定偏差,所以切取 $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$ 作为分析探究的区间更为合理,如下为转化率 α 计算公式(3):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_t - m_\infty} \quad (3)$$

式中, m_0 —试样初始质量,mg; m_t — t 时刻试样的质量,mg; m_∞ —试样反应终止的质量,mg。

由式(1)和式(2)可以利用 $\lg\beta$ 和 T^{-1} 的关系确定萃取沥青在不同升温速率下的活化能,通过 Origin 2018 软件进行线性拟合求出反应的活化能 E ,见表 2,拟合回归曲线见图 3。

由表 2 可以看出随着 α 的逐步递增, E 有逐步增高的趋势。分别对 FWO 和 KAS 法算出的活化能取均值提高数据准确性,见表 3。

表 3 FWO 和 KAS 法热解平均活化能

Tab. 3 Average pyrolysis activation energy of heavy oil calculated from FWO and KAS methods

计算方法	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
FWO	88.61
KAS	87.99
平均值	88.30

由表 3 可知,用 FWO 方法与 KAS 方法计算的重油活化能平均值十分相近。为进一步减小测量值和真实情况的差异,保证实验准确度,对上表活化能取平均值为 88.30 kJ/min 。

采用文献[19]报道的 Satava-Sestak 分析方法将 4 个不同升温速率相对应的转化速率 α 和 T 代入积分机理函数 $G(\alpha)$ 中,根据 S-S 方程即式(4),

表 2 不同升温速率下萃取沥青的热解数据

Tab. 2 Decomposition data of extracted pitch under different heating rates

α	T^a/K	T^b/K	T^c/K	T^d/K	$E^e/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E^f/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.2	453.19	474.46	478.94	483.13	75.67	71.81
0.3	483.16	505.19	511.69	516.87	78.38	74.13
0.4	515.38	541.07	548.11	554.15	77.76	72.91
0.5	548.73	580.16	585.14	591.23	78.04	72.62
0.6	583.99	619.06	622.93	628.9	81.73	75.89
0.7	622.07	654.35	660.65	666.69	95.49	89.74
0.8	663.39	685.9	694.41	701.09	133.22	128.77

注:a—d 分别对应 3,6,9,12 K/min 加热速率,e,f 分别采用 FWO 法和 KAS 法计算反应活化能。

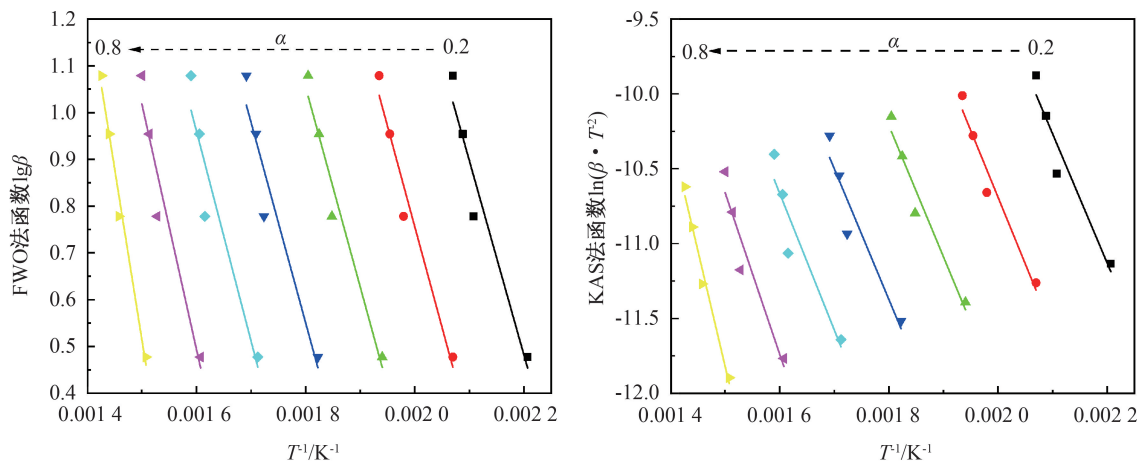


图 3 FWO 法和 KAS 法计算萃取沥青的活化能和相关系数回归曲线

Fig. 3 Regression curves of activation energy and pre-exponential factor of extracted pitch by FWO and KAS methods

对 $\lg G(\alpha)$ 和 T^{-1} 拟合 ($1/T$ 为 Y 项)。拟合直线的斜率和截距对应公式中的 $-0.456 \frac{E}{RT}$ 和 $\lg \frac{AE}{R\beta} - 2.315$, 据此算得指前因子和活化能后与上述计算得到的试样热解活化能 (88.30 kJ/min) 进行校正, 进而推断出试样最优反应机理。

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{AE}{R\beta} - 2.315 - 0.456 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

通过 Satava-Sestak 方程式计算, 根据 41 种热解机理函数萃取沥青符合第 20 号 Avrami-Erofeev equation 机理函数即 $[-\ln(1-\alpha)]^4$ (反应级数 $n=4$) 计算得出的热解反应动力学参数, 拟合得到萃取沥青在不同升温速率下 $\lg G(\alpha)$ 和 T^{-1} 的线性拟合关系如图 4。

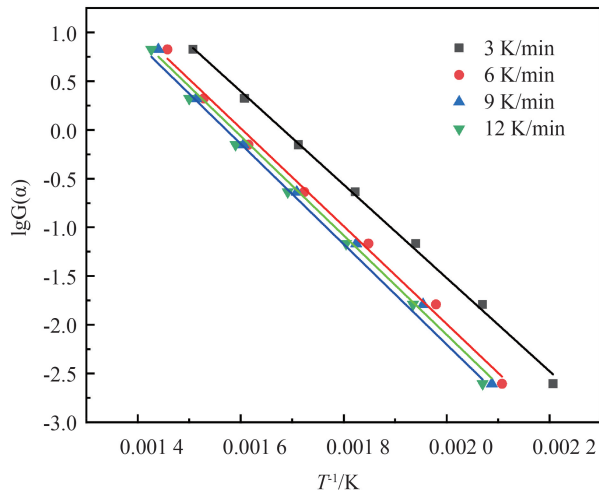


图 4 S-S 法拟合曲线

Fig. 4 Curve-fitted graph from Satava-Sestak equation

由表 4 可以看出, 将第 20 号热分解机理函数代入 Satava-Sestak 方程式中, 根据拟合所得的斜率和截距, 计算得出热解活化能 91.43 kJ/mol, 平均指前因子 $A=4.07 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ 。以上得出的数值与 FWO 法和 KAS 法求得的热解活化能值 (88.30 kJ/mol) 十分接近, 拟合曲线的线性相关系数 R^2 全部达到 0.99 以上, 拟合度较高, 可信度较高。所以将 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$ ($n=4$) 作为本实验萃取沥青热分解反应的最佳机理函数, 反应模型为自由成

表 4 S-S 法热解动力学参数

Tab. 4 Pyrolysis kinetic parameters calculated by S-S method

样品	$\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$	R^2	n
萃取沥青	3.0	87.35	13.92	0.998	4
	6.0	91.58	13.63	0.995	4
	9.0	92.95	13.50	0.997	4
	12.0	93.84	13.38	0.998	4

核及其后期成长。

2.3 偏光显微镜分析

为了进一步研究萃取沥青热转化产物的性质, 将热转化后的萃取沥青生焦在 1400 °C 的管式电阻炉中煅烧 1 h (以 N_2 为保护气) 得到萃取沥青焦, 在偏光显微镜下观察光学显微组织。光学显微组织一般可划分为镶嵌结构 (细粒镶嵌状 Mf、中粒镶嵌状 Mm、粗粒镶嵌状 Mc)、纤维状结构 (细纤维状 Ff、粗纤维状 Fc) 和片状结构 (L)。萃取沥青的热转化产物煅烧后偏光显微照片如图 5 所示。

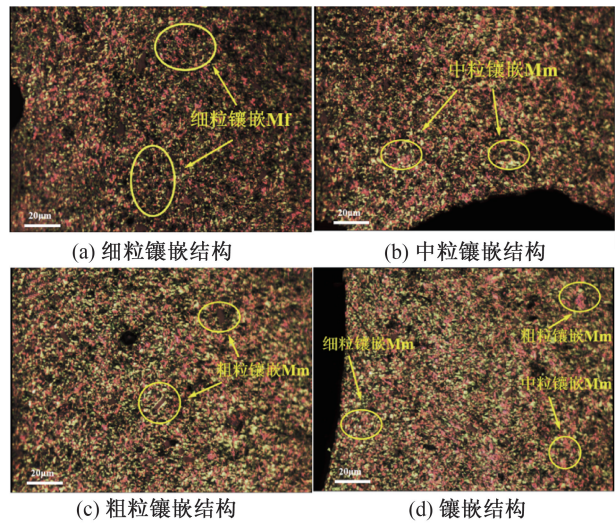


图 5 萃取沥青焦的偏光照片

Fig. 5 Polarized photos of extracted pitch coke

对各光学组织进行定量分析, 由表 5 可知萃取沥青焦的光学显微组织是以 Mm 和 Mf 为主的镶嵌结构。

表 5 萃取沥青焦的光学显微结构分布

Tab. 5 Distribution of optical micro-structure of extracted pitch coke

试样	光学显微结构/%					
	Mf	Mm	Mc	Ff	Fc	L
萃取沥青	32.31	60.51	7.18	0	0	0

2.4 显微强度测试

显微强度通常是用来判断碳骨架强度的重要参数, 萃取沥青焦的显微强度为 85.05%, 高于 80%, 萃取沥青焦的碳骨架强度相对较高, 这是因

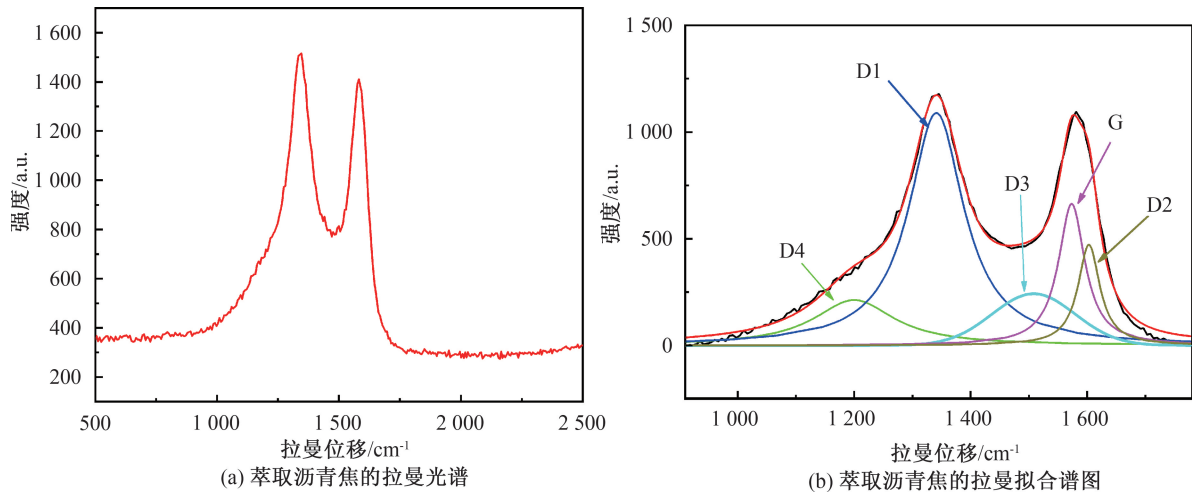


图6 萃取沥青焦的拉曼光谱图和拟合曲线

Fig. 6 Raman spectrogram of extracted pitch coke and split-peak fitted curve

表6 萃取沥青的 Raman 拟合数据

Tab. 6 Raman fitting data of extracted pitch coke

样品	拟合峰面积					比率/%	
	I_{D1}	I_{D2}	I_{D3}	I_{D4}	I_G	I_G/I_{All}	I_{D3}/I_{All}
萃取 沥青焦	180 739	32 007	43 345	48 801	54 353	15.13	12.07

为该焦的光学显微结构以镶嵌结构为主,镶嵌结构的碳微晶取向度较低,由于碳微晶取向度越低,显微强度越高,故本实验的焦炭显微强度较高。

2.5 萃取沥青焦的 Raman 光谱分析

萃取沥青焦的拟合曲线图和拉曼光谱图,如图6所示。由图6(a)可以看出,试样在拉曼位移 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近发现两个特征吸收峰分别为D峰和G峰,两峰形状类似趋势相近。D峰可以反映焦炭的晶体缺陷或无序化程度,G峰可以体现焦炭的石墨化程度。

如图6(b),对萃取沥青焦的拉曼光谱图进行分峰拟合后含有D1、D2、D3、D4和G五个分峰,除了D3峰为Gaussian拟合峰外,其他4个峰为Lorentz拟合峰。G峰即理想石墨晶体峰,D峰分峰拟合后得到D1、D2、D3和D4峰,D1峰是碳微晶面内不完全性(杂原子)造成的,D2峰出现说明碳微晶的结构排列不规整,D3是无定形碳造成的,D4则是类多烯结构造成的。也就是说,D1、D2、D3、D4均属石墨碳微晶的缺陷峰^[20]。分峰拟合后得到的数据进行分析处理,见表6。

由表6可知,本次实验焦炭的理想石墨碳微晶含量 I_G/I_{All} 为15.13%,无定形碳含量 I_{D3}/I_{All} 为12.07%,大多数为石墨碳微晶,但存在缺陷,

随着煅烧温度的升高,具有缺陷的碳微晶很容易转变成理想石墨微晶,表明样品中的碳微晶结构规整程度相对较高,试样的可石墨化性较高。

3 结论

1) 利用 Flynn-Wall-Ozawa 和 Kissinger-Akahi-ra-Sunose 处理方法计算出萃取沥青的热分解平均反应活化能为 88.30 kJ/mol ,随着反应的逐步深入,活化能有缓慢上升的趋势。结合 Satava-Sestak 分析方法求解热解反应动力学参数,得 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$ 是此次实验的萃取沥青热解反应的最佳机理函数($n=4$),反应活化能为 91.43 kJ/mol ,指前因子 $A=4.07\times 10^{13}\text{ min}^{-1}$,反应模型为自由成核及其后期成长。

2) 由萃取沥青的热转化产物煅烧后是以中粒镶嵌(Mm)和细粒镶嵌(Mf)为主的镶嵌结构。焦炭的碳骨架强度相对较高。本次实验焦炭的理想石墨碳微晶含量 I_G/I_{All} 为15.13%,无定形碳含量 I_{D3}/I_{All} 为12.07%,大多数为存在缺陷的石墨碳微晶,样品中的碳微晶结构规整程度相对较高,试样的可石墨化性较高。因此萃取沥青焦在升高煅烧温度后完全可以变成理想的石墨材料。

(下转第105页)

- tail/11.3672.P.20231020.1123.002.html.
- [15] 张自力,李琦,朱筱敏,等. 陆相断陷湖盆重力流湖底扇沉积与地震响应特征分析:以渤海湾盆地霸县凹陷古近系沙河街组为例[J]. 古地理学报,2023,25(05):1049-1068.
- [16] 刘芳,何卫军,杨璐,等. 珠江口盆地珠三坳陷西部神狐组地震相与沉积特征[J]. 石油地质与工程,2023,37(05):33-37+45.
- [17] 黎祺,陆嫣,何贤科,等. 基于地震波形分类的三角洲储层刻画与应用——以西湖凹陷J气田为例[J]. 科学技术与工程,2022,22(17):6847-6856.
- [18] 桑凯恒,张繁昌,李传辉. 地震倒谱特征参数谱聚类地震相分析方法[J]. 石油地球物理勘探,2021,56(01):38-48+5-6.
- [19] 谷东辉. 三塘湖盆地马朗凹陷西山窑组沉积体系及储层特征研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2021.
- [20] 张利伟,严德天,刘文慧,等. 三塘湖盆地条湖凹陷中侏罗统西山窑组层序地层及聚煤规律[J]. 煤炭学报,2019,44(02):545-556.

(责任编辑 周雪梅)

(上接第94页)

参考文献:

- [1] 王舒菲,高鹏.“双碳”目标下煤炭行业转型必要性及路径探究[J]. 中国煤炭,2022,48(03):9-14.
- [2] 杜悦英. 对焦“双碳”目标,践行绿色发展[J]. 中国发展观察,2021(07):12-14.
- [3] LI Y, WANG G, LI Z, et al. A Life Cycle Analysis of Deploying Coking Technology to Utilize Low-Rank Coal in China[J]. Sustainability, 2020, 12(12): 4884.
- [4] YANG Y, XU J, LIU Z, et al. Progress in Coal Chemical Technologies of China[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2019, 36(1): 21-66.
- [5] XUE F, LI D, GUO Y, et al. Technical Progress and the Prospect of Low-rank Coal Pyrolysis in China[J]. Energy Technology, 2017, 5(11): 1897-1907.
- [6] HUANG Y, LI W, WU G, et al. Comparative Analysis of Typical Low Rank Coal Pyrolysis Technology Based on a Nonlinear Programming Model[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(11): 12977-12987.
- [7] 臧娜,和凤祥,王海洋,等. 高附加值煤沥青制备及应用研究进展[J]. 辽宁化工,2021,50(08):1166-1171.
- [8] ZHU Y, SUN S, XU Y, et al. Preparation and Characterization of Pitch Coke from Oxidized Polymerized Pitch[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2020, 15(5): e2497.
- [9] ZHU Y, ZHAO C, XU Y, et al. Preparation and Characterization of Coal Pitch-based Needle Coke (Part I): The Effects of Aromatic Index (fa) in Refined Coal Pitch[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(4): 3456-3464.
- [10] CRADDOCK J D, RANTELL T D, HOWER J C, et al. Anode Coke from Coal-A Low Cost Approach[J]. Fuel, 2017, 187: 229-241.
- [11] HUANG X, KOCAEFE D, KOCAEFE Y. Utilization of Biocoke as a Raw Material for Carbon Anode Production[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(8): 8537-8544.
- [12] REN W, ZHANG Z, WANG Y, et al. Preparation of Porous Carbon Microspheres Anode Materials from Fine Needle Coke Powders for Lithium-ion Batteries[J]. RSC advances, 2015, 5(15): 11115-11123.
- [13] CHEN S, XIE S, FAN C, et al. Microstructure and Performance of Carbonization Products of Component from Soft Coal Pitch[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2018, 22(3): 316-321.
- [14] QIAN W, LI X, ZHU X, et al. Preparation of Activated Carbon Nanofibers Using Degradative Solvent Extraction Products Obtained from Low-rank Coal and their Utilization in Supercapacitors[J]. RSC Advances, 2020, 10(14): 8172-8180.
- [15] 唐闲逸,魏晓慧,许德平,等. 中温煤沥青喹啉不溶物的脱除及炭化制备针状焦[J]. 材料研究学报,2016,30(6):448-456.
- [16] 程时富,张元新,常鸿雁,等. 煤直接液化残渣的萃取和利用研究[J]. 煤炭转化,2015,38(04):38-42.
- [17] 虞育杰,姜红丽,龚德鸿,等. 低阶煤分级利用技术研究综述[J]. 广东电力,2018,31(3):9-14.
- [18] MORGA R, JELONEK I, KRUSZEWSKA K, et al. Relationships Between Quality of Coals, Resulting Cokes, and Micro-Raman Spectral Characteristics of These Cokes[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 144: 130-137.
- [19] TRITTSCHACK R, GROBÉTY B, BRODARD P. Kinetics of the Chrysotile and Brucite Dehydroxylation Reaction: A Combined Non-isothermal/Isothermal Thermogravimetric Analysis and High-temperature X-ray Powder Diffraction Study[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2014, 41: 197-214.
- [20] RANTITSCH G, BHATTACHARYYA A, SCHENK J, et al. Assessing the Quality of Metallurgical Coke by Raman Spectroscopy[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 130: 1-7.

(责任编辑 周雪梅)