

doi: 10.11918/j.issn.0367-6234.2016.07.006

热解过程煤焦微观结构变化的 XRD 和 Raman 表征

刘冬冬, 高继慧, 吴少华, 秦裕琨

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 为深入了解煤焦微观结构在热解过程的变化规律, 对霍林河褐煤(HLH)、大同烟煤(DT)、鸡西烟煤(JX)和晋城无烟煤(JC)进行热解实验(25~1 600 °C), 采用 X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)获取煤焦微观结构信息, 并对两者数据的关联性进行分析。结果表明, 热解过程煤焦微观结构的变化存在明显的3个阶段, 分别对应解聚与流动、热缩聚与芳构化、石墨化。当 $L_a < 3$ nm, I_{D1}/I_G 和 I_{D4}/I_G 随 L_a 的增大而增加; 当 $L_a > 3$ nm, I_{D1}/I_G 和 I_{D4}/I_G 随 L_a 的增大而减小, 表明层片在不同尺寸内发生改变, 其相互连接方式和缺陷数量也不相同。 L_c 分别与 I_{D3}/I_G 和 Raman 谱峰总积分面积成反比, 表明无定形 sp^2 碳原子多存在于芳香片层的夹层间, 且与芳香结构活性有关。

关键词: 煤热解; 微观结构; X 射线衍射; 拉曼光谱; 相关性

中图分类号: TQ530.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2016)07-0039-07

XRD and Raman characterization of microstructure changes of char during pyrolysis

LIU Dongdong, GAO Jihui, WU Shaohua, QIN Yukun

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To deeply understand the changes of char microstructure, the pyrolysis experiments of Huolinghe lignite (HLH), Jixi bituminous coal (JX), Datong bituminous coal (DT) and Jincheng anthracite (JC) were carried out at 25~1 600 °C. The microstructure information of char was obtained by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy (Raman), of which the relationship was studied. The result demonstrates that the microstructure changes of char have obvious three stages: depolymerization and liquidity, thermal condensation and aromatization, and graphitization. When $L_a < 3$ nm, I_{D1}/I_G and I_{D4}/I_G increase with the increase of L_a ; When $L_a > 3$ nm, I_{D1}/I_G and I_{D4}/I_G decrease with the increase of L_a , indicating that the mode of connection and the number of defects are relate to the change of the size of aromatic layers at different scales. L_c is inversely proportional to I_{D3}/I_G and the total integrated area of Raman, indicating that the amorphous sp^2 carbon atoms exist in the interlayer of the aromatic layer, which is related to the activity of the aromatic structure.

Keywords: coal pyrolysis; microstructure structure; X-ray diffraction; raman spectroscopy; correlation

热解是煤燃烧、气化、活化前必经的热化学过程^[1]。从晶体结构角度, 煤焦内发生了芳香结构的解聚和缩合、芳香层片的移动和交联等^[2]。从不同振动形式的碳结构角度, 发生了晶体 sp^2 杂化碳、孤立 sp^2 杂化碳、无定形 sp^2 和 sp^3 杂化碳之间的相互转化^[3]。X 射线衍射(XRD)主要对晶体结构较敏感, 拉曼光谱(Raman)对不同形式碳结构提供较好的表征^[4]。

由于煤燃烧、气化和活化的目的不同, 对热解后煤焦结构要求也不同。如要合理地控制煤热解过程, 制备出满足后续不同反应需求的煤焦结构, 则需要建立 XRD 与 Raman 之间的关联, 以深入认识热解过程煤焦微观结构的变化。Tuinstra 等^[5]和 Yamauchi 等^[6]提出 Raman 特征峰的强度比 I_{D1}/I_G 与 XRD 得到的晶粒尺寸 (L_a) 呈负相关。Kinight 等^[7]研究得出 I_{D1}/I_G 与 L_a 的经验公式, 但 Cancado 等^[8]研究认为其具有局限性。同时 Zickler 等^[9]研究表明, I_{D1}/I_G 与 L_a 是存在正相关关系的。

目前, 关于建立 XRD 与 Raman 相互关联的研究还未得出较为一致的结论。分析认为, 这与 XRD 与

收稿日期: 2016-03-02

基金项目: 国家自然科学基金(51276052)

作者简介: 刘冬冬(1984—), 男, 博士研究生;

吴少华(1952—), 男, 教授, 博士生导师;

秦裕琨(1933—), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士

通信作者: 高继慧, gaojh@hit.edu.cn

Raman 各自所得参数间的差异有关。以往研究者分别使用 XRD 探究热解过程煤焦微晶结构参数变化^[10-13]以及使用 Raman 探究热解过程煤焦内不同形式碳结构演变^[6,14-16],结果表明,在相同温度区间内,不同样品的 Raman 或 XRD 各自参数相比,其变化趋势有较大差异,并无较为一致的演变规律。分析认为,一方面,这与煤中灰分干扰有关。首先,热解过程煤不同种类(碱金属、碱土金属、高岭土等)和不同含量的灰分均会对煤焦结构的变化产生不同影响^[17-20];其次,原料中高含量矿物质会对拉曼光谱产生荧光效应^[21],干扰测试结果。另一方面,Zickler 等^[9]认为分峰拟合峰数量不同,会对结果产生重要影响,同时相对窄的热解温度区间也不利于全面认识煤焦微观结构的变化。

本文选用 4 种煤为原料,使用 HCl/HF 对原煤进行脱灰处理,排除灰分干扰。在不同温度下(25~1 600 °C)进行热解制焦实验,首先分别采用 XRD 和 Raman 表征焦炭微观结构,并通过多种分峰方法找到最佳拟合方式,然后通过分析 Raman 与 XRD 数据间存在的关联,获得关于热解过程煤焦微观结构变化的一些新发现及认识,进而指导煤的高效清洁利用。

1 实验

1.1 煤样及其处理方式

实验选用霍林河褐煤、大同烟煤、鸡西烟煤和晋城无烟煤为原料。使用玛瑙研钵将原料煤研磨并筛分至 150~180 μm。按照文献[22]对 4 种样品(分别记为 HLH、JX、DT 和 JC)进行 HCl/HF 脱灰处理,其元素分析和工业分析结果如表 1 所示(其中氧元素由差减法获得)。经酸洗后 4 种煤灰分质量分数均低于 1%。实验中所用盐酸、氢氟酸等均为国产分析纯。

表 1 酸洗煤工业分析和元素分析 %

样品	工业分析(质量分数)			元素分析(质量分数)				
	挥发分	固定碳	灰分	C _{ad}	O*	H _{ad}	N _{ad}	S _{ad}
HLH	45.67	53.58	0.10	68.85	25.26	4.30	1.45	0.14
JX	39.66	56.60	0.12	70.81	10.94	4.01	1.31	0.38
DT	35.63	62.52	0.11	72.09	14.61	4.63	1.61	0.21
JC	11.66	87.50	0.14	88.54	4.87	3.48	1.09	2.02

1.2 实验条件

采用水平管式炉对样品进行热解实验。每次实验均使用 3 g 样品装入石英管反应器中,用 600 mL/min 高纯 N₂ 进行吹扫。以 8 °C/min 从室温升至 1 600 °C 后结束,并分阶段进行取样。当管式炉达到指定温度后,迅速取出石英管反应器,在高纯 N₂ 气氛下降至室温获得煤焦样品。

1.3 测试分析方法

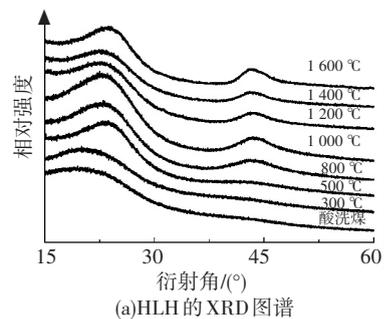
对不同热解温度下所得煤焦样品进行相关分析测试。采用日本理学 D/max 220 型 X 射线衍射仪

(60 kV, 200 mA, Cu-Kα),扫描速度为 3°/min,扫描范围为 5°~80°。采用英国雷尼绍 inVia 显微拉曼光谱仪,激光波长 532 nm,光谱分辨率选择为 4 cm⁻¹,扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹。Raman 测试中采用多点检测并取平均值,以保证数据准确性。

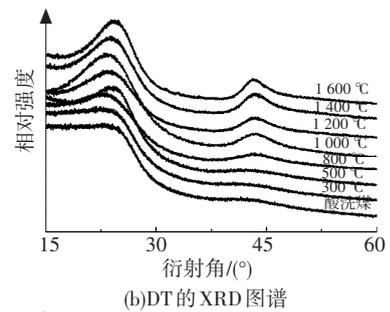
2 结果与分析

2.1 煤焦 XRD 分析

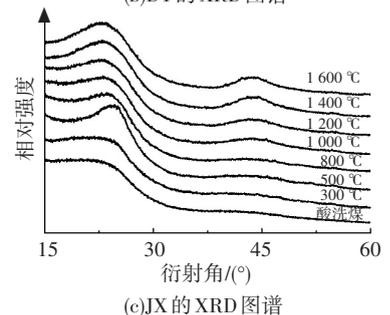
用 XRD 粉末衍射法考察 4 种酸洗煤及其焦炭晶体结构信息,XRD 图谱见图 1。



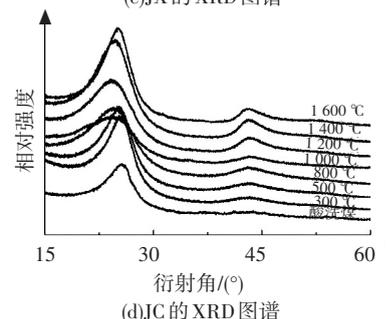
(a)HLH 的 XRD 图谱



(b)DT 的 XRD 图谱



(c)JX 的 XRD 图谱



(d)JC 的 XRD 图谱

图 1 不同热解温度下 4 种酸洗煤及其煤焦的 XRD 图谱

不同热解温度下所得煤焦都具有两个特征峰,即 002 峰(19°~24°)和 100 峰(42°~45°)。002 峰越窄且越高,说明芳香层片的定向程度越好;100 峰越窄且越高,说明芳香层片的尺寸越大^[23]。

为进一步分析煤焦碳微晶结构的变化规律,参考 Zhang 等^[17]的分峰拟合方法,使用 Origin 9.1 将 XRD 数据进行平滑,扣除背景,并分峰拟合处理,获得 002 峰和 100 峰的峰位和半峰宽.以 HLH 为例,分峰拟合结果见图 2,衍射峰拟合度 > 0.996.在 (a) 中 002 峰左侧的 γ (20°) 峰为微晶边缘连接的脂肪侧链等结构,造成 002 峰的不对称^[24].

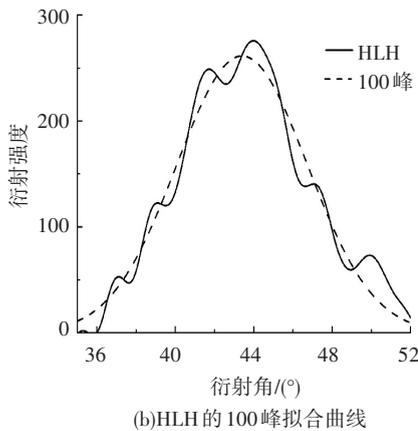
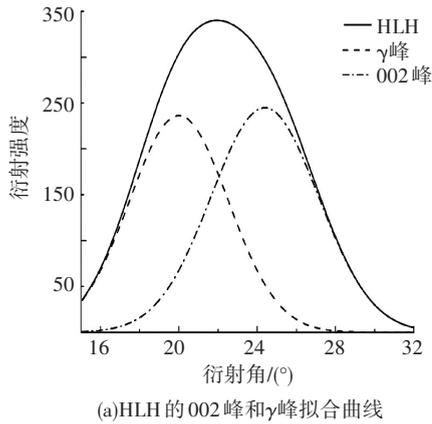


图 2 HLH 的 XRD 分峰拟合

由 Bragg 定律和 Scherrer^[18] 公式计算煤焦微晶结构参数,具体结果见图 3,其中 L_a 表示层片直径, L_c 表示层片堆叠高度, L_a/L_c 为层片直径与堆叠高度比, A_{20}/A_{24} 为 γ 峰与 002 峰面积比.由图 1 和 3 可看出,煤热解过程煤焦微观结构的变化具有明显阶段性.对于 HLH、JX 和 DT,在热解初期 (≤ 300 °C), 002 峰较宽,参数 L_c 和 A_{20}/A_{24} 增大, L_a 减小.可能由于煤有机质大分子结构发生解聚,使内部更多的脂肪族侧链得到释放所致.当热解温度继续升高至 500 °C, 002 峰变窄,参数 A_{20}/A_{24} 和 L_a 减小, L_c 增加.这可能与烟煤的热塑性有关^[25].烟煤热解生成的小分子物质在芳香层间起到润滑剂作用,使其沿片层方向发生相对滑动,加速微晶结构的纵向堆叠和片层数增加^[26].由于解聚和流动作用,HLH、JX 和 DT 的芳香结构单元呈横向断裂,纵向增厚的发展趋势 (L_a/L_c 减小).由于煤种特性 JC 无流动物质生成,其在此阶段只表现出解聚特性.

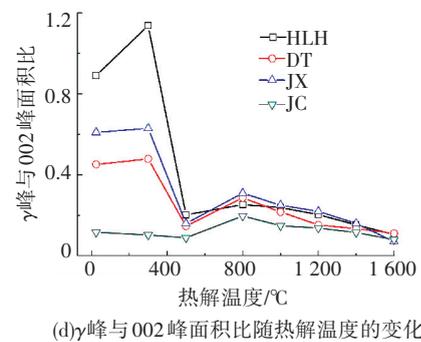
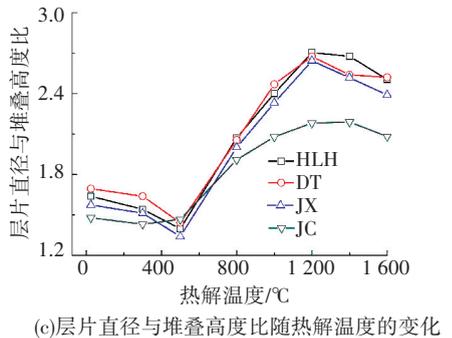
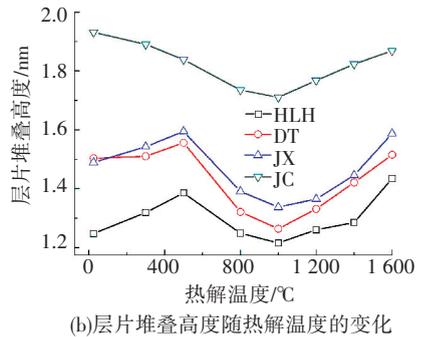
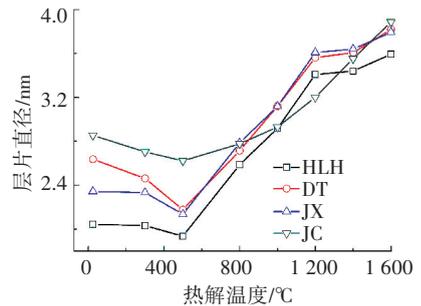


图 3 不同热解温度下 4 种酸洗煤及其煤焦的微晶参数

在 800~1 000 °C, 4 种煤焦的 002 峰变宽, 100 峰明显突出, L_a 和 A_{20}/A_{24} 增加, L_c 减小.这是由于煤焦内部发生缩聚反应,氢化芳香族的脱氢作用以及杂环的高温裂解等生成更多的芳环结构所致.而在纵向堆叠高度上的迅速减小是由于较薄的片层结构更易于移动,有利于后续高温形成堆叠规则的石墨结构^[27-28].因此,由于热缩聚等作用,4 种煤焦的芳香结构单元均呈横向增长,纵向减薄的发展趋势 (L_a/L_c 增大).

热解温度较高 (1 200~1 600 °C) 时, 4 种煤焦的

002 峰和 100 峰越来越高而窄。 A_{20}/A_{24} 显著减小, L_a 和 L_c 增加. 可能是芳香结构单元纵向上相邻片层间夹层缺陷开始消失, 使纵向上发生接合和缩聚. 芳香结构单元的扩张生长是石墨化开始的标志^[29]. 因此, 石墨化开始阶段 4 种煤焦的芳香结构单元纵向接合作用更为明显 (L_a/L_c 减小).

2.2 煤焦 Raman 分析

图 4 表明不同热解温度下所制煤焦 Raman 光谱都有两个明显的特征峰, 即 D 峰 ($\sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$) 和 G 峰 ($\sim 1\,580\text{ cm}^{-1}$). 观察可知, 随着热解温度的升高, 两个特征峰发生了明显变化, 说明在这个过程中煤焦内不同碳结构间发生了相互转化. 由于原始图谱是多个峰重叠的结果, 因此需要通过进一步的分峰拟合以提取出不同碳结构的定量参数信息. 对于不同波长的拉曼光谱所采用的拟合峰数量也不相同, 通常对于波长为 514 nm 或 532 nm 的拉曼光谱采用 2~5 个子峰来拟合^[16,30-31]. 而对于 1 064 nm 近红外激光的光谱通常采用 10 个子峰进行拟合^[17,32]. 因此本文分别采用 2~5 个子峰 ($D_1 \sim D_4$ 和 G) 进行分峰拟合处理.

不同特征的含义如下^[3]: D_1 峰属于较大的芳环系统 (≥ 6 个), 其与孤立 sp^2 杂化键面内振动导致边缘或其他缺陷 (如边缘碳原子或杂原子) 相关. G 峰与晶体 sp^2 碳原子有关, 表示高度有序的石墨层片碳网平面. D_2 峰 ($1\,620\text{ cm}^{-1}$) 一般都随 D_1 峰一并出现, 其与表面的石墨层 E_{2g} 振动有关. D_3 ($1\,520\text{ cm}^{-1}$) 峰表示煤焦芳香结构单元中较小的芳环系统 (3~5 个), 属于 $sp^2 - sp^3$ 混合杂化的无定形碳结构. D_4 ($1\,200\text{ cm}^{-1}$) 通常表示交联结构, 其与 sp^3 杂化轨道碳原子有关. 图 5 所示, 以 HLH 煤的拟合为例, 首先对图谱进行归一化处理, 然后进行不同数目的子峰拟合, 得到相关系数 (R^2). 可以看出, 采用 5 峰拟合其拟合度最高, 可以获得全面的碳结构信息.

由文献[21]可知, 拉曼谱峰总面积大小与煤焦活性结构数量有关. 由图 6(a) 可看出, 在热解初期 ($\leq 500\text{ }^\circ\text{C}$), 活性结构数量先增多后降低. 这与煤大分子结构的解聚和有机组分大量释放有关. 而此阶段 JC 的谱峰总面积一直减小. 在 $500\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 煤焦活性结构数量增多, 这与热缩聚反应生成大量芳香单元有关, 随着石墨化进程的开始 ($\geq 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$) 芳香结构逐渐扩张, 造成了谱峰总面积减小.

图 6(b) 表示煤焦缺陷碳结构的相对含量, 图 6(c) 表示煤焦无定形碳结构的相对含量. 当热解温度 $\leq 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, I_{D1}/I_G 和 I_{D3}/I_G 增加. 这是由于大分子结构发生解聚, 形成的小分子物质在煤焦表面会发生沉积现象所致. 由于 JC 煤种特性, 此阶段以

解聚为主, 故 I_{D1}/I_G 和 I_{D3}/I_G 一直减小. 当热解温度为 $500\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, I_{D1}/I_G 显著增加, I_{D3}/I_G 先增加后减小. 芳香结构发生缩合和杂环断裂反应, 产生了孤立的 sp^2 碳原子和无定形的 sp^2 碳原子. 当热解温度继续增加, 由于缩聚反应导致小芳环系统向大芳环系统转变^[3]. 当热解温度 $\geq 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, I_{D1}/I_G 和 I_{D3}/I_G 显著减小, 表明无定形碳结构和缺陷结构开始向有序晶体 sp^2 碳原子进行转变, 即发生石墨化转变.

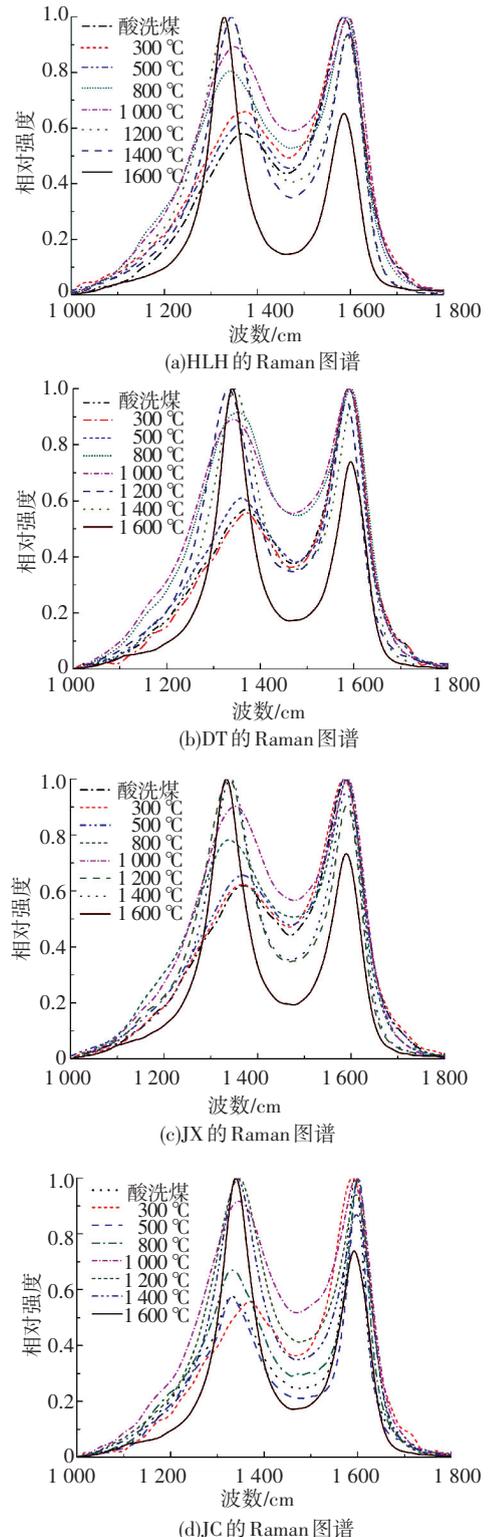


图 4 不同热解温度下 4 种酸洗煤及其煤焦的 Raman 图谱

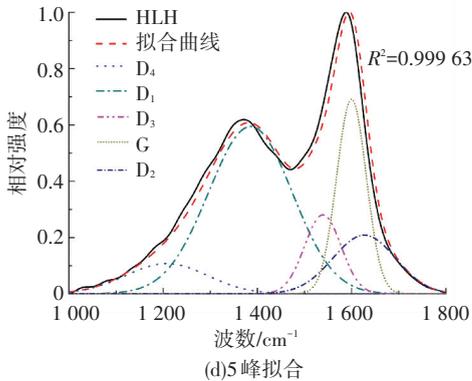
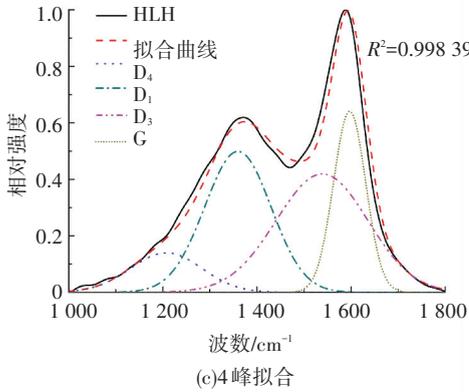
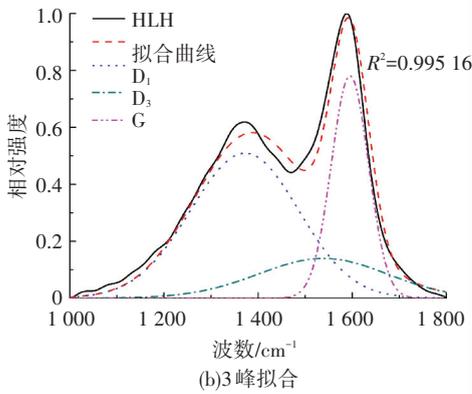
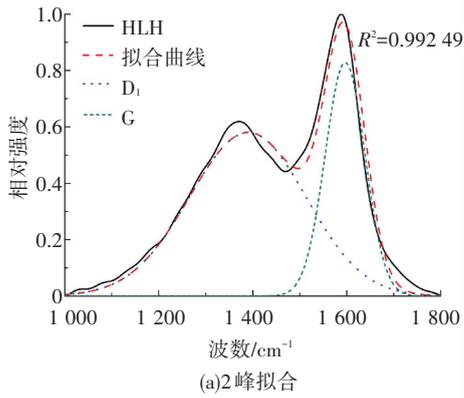


图5 HLH煤样的分峰拟合 Raman 图谱

4种煤焦的 I_{D4}/I_G (即交联结构) 随热解温度变化见图6(d), 在低于 500 °C 时, I_{D4}/I_G 逐渐减小, 这是由于芳香结构的解聚和移动, 导致相邻碳晶体之间的交联结构断裂. 在 500~1 000 °C, I_{D4}/I_G 明显增大说明由交联键构成的新芳香结构大量生成. 在高

温下 ($\geq 1\ 200\ ^\circ\text{C}$), I_{D4}/I_G 逐渐减小说明芳香结构间交联键断裂, 导致大幅合并和石墨化.

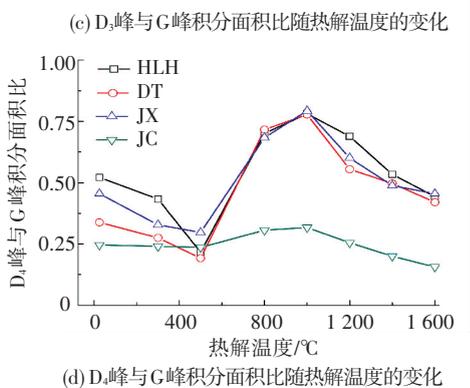
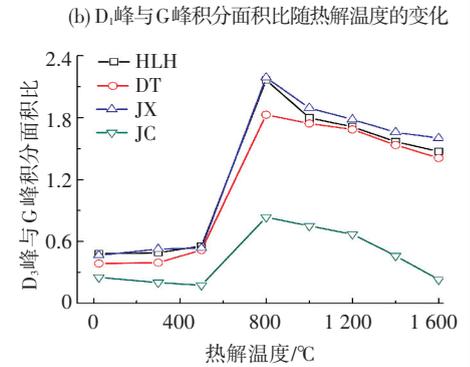
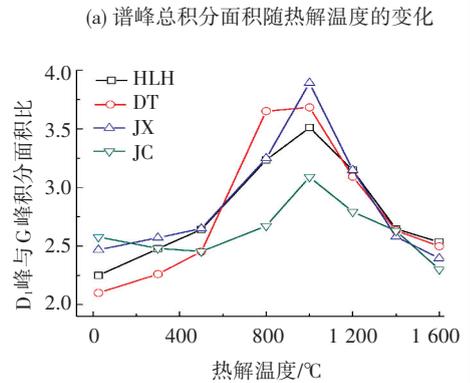
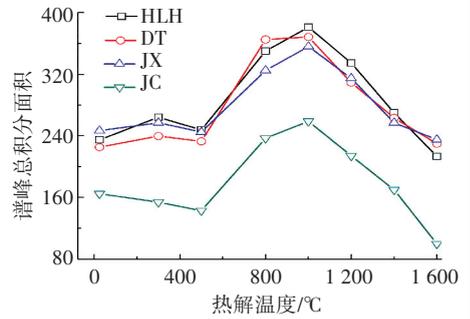


图6 4种煤和煤焦的谱峰总面积以及 D_1/G 、 D_3/G 和 D_4/G 积分面积随热解温度的变化

2.3 XRD 与 Raman 关联分析

根据 2.1 和 2.2 结果, 由于 JC 煤种特性与其他 3 者差别较大, 本节只分析 HLH、JX 和 DT 的 XRD 和 Raman 参数的相关性, 如图 7 所示. 图 7(a) 为 L_a 与 I_{D1}/I_G 的相关性, 当 $L_a < 3\ \text{nm}$ 时, I_{D1}/I_G 随 L_a 的增大而增加. 当 $L_a > 3\ \text{nm}$ 时, I_{D1}/I_G 随 L_a 的增大而

减小.图 7(b)为 L_a 与 I_{D4}/I_G 的相关性,当 $L_a < 3$ nm 时, I_{D4}/I_G 随 L_a 的增大而增加.当 $L_a > 3$ nm 时, I_{D4}/I_G 随 L_a 的增大而减小.分析认为,当芳香片层较小时 (< 3 nm),其层片增大是由交联键相互连接所致,同时导致边缘缺陷增多.当芳香片层较大时 (> 3 nm),其片层增大是由于交联键断裂层片间相互合并所致,而导致边缘缺陷减少.图 7(c)为 L_a/L_c 与 I_{D4}/I_G 的相关性,当 $L_a/L_c < 2$ 时, I_{D4}/I_G 随 L_a/L_c

的增大而增加.当 $L_a/L_c > 2$ 时, I_{D4}/I_G 随 L_a/L_c 的增大而减小.这说明芳香结构的形状与交联键有密切关系.图 7(d)为 L_c 与谱峰总面积的相关性,随着 L_c 的增加,谱峰总面积逐渐减小.说明芳香层片在纵向上的接合、缩聚和生长导致芳香结构单元边缘活性降低.图 7(e)为 L_c 与 I_{D3}/I_G 的相关性,随着 L_c 的增加, I_{D3}/I_G 逐渐减小.表明无定形的 sp^2 碳原子多存在于芳香层片的夹层间.

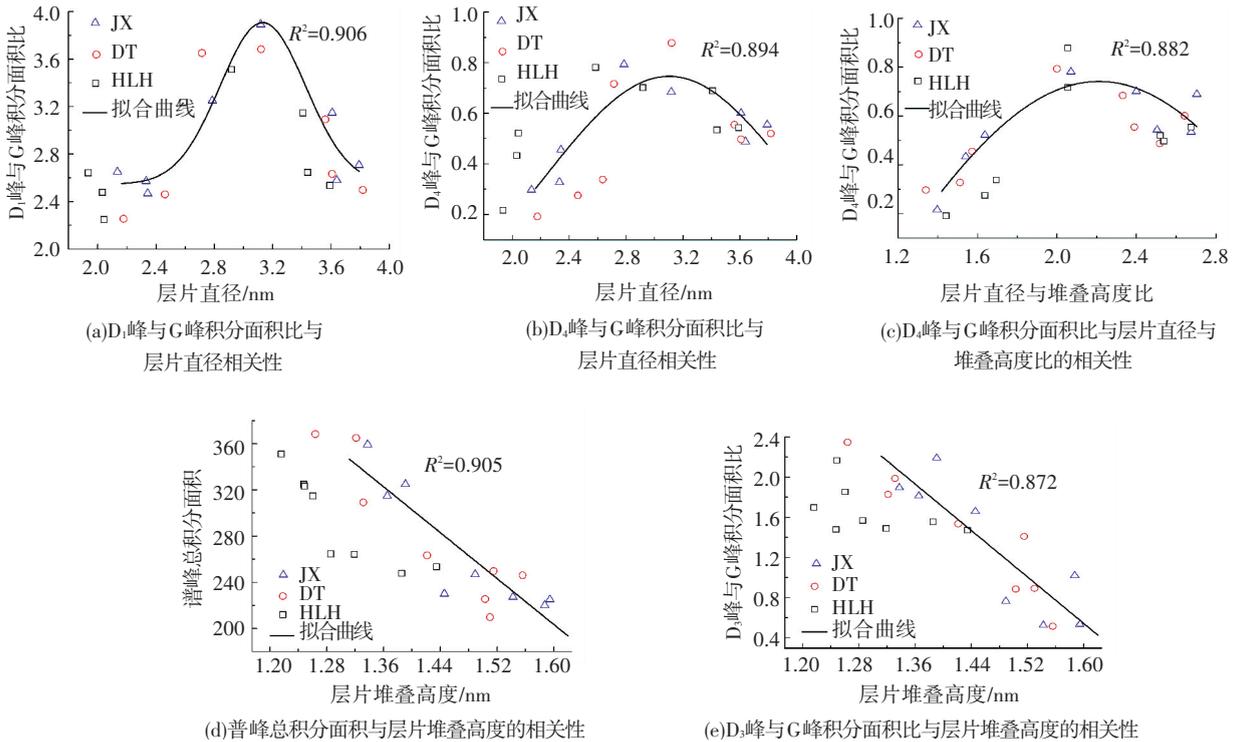


图 7 XRD 与 Raman 关联分析

3 结 论

1) XRD 和 Raman 数据表明,热解过程煤焦微观结构的变化具有明显 3 个阶段.当热解温度低于 500 $^{\circ}\text{C}$ 时,芳香结构主要以解聚反应为主,促进了微晶层片的移动.在 $500 \sim 1\ 000$ $^{\circ}\text{C}$,热缩聚反应会导致更多由交联键连接的芳环结构生成.当热解温度高于 $1\ 200$ $^{\circ}\text{C}$ 时,煤焦石墨化特征逐渐增强,交联键断裂及单元结构扩张.由于 JC 煤种特性差异,当温度低于 500 $^{\circ}\text{C}$ 时以解聚为主,其后微观结构变化与另外 3 种煤相似.

2) XRD 和 Raman 相关性表明,当 $L_a < 3$ nm, I_{D1}/I_G 和 I_{D4}/I_G 随 L_a 的增大而增加,层片间以交联键连接为主,导致缺陷增多.当 $L_a > 3$ nm, I_{D1}/I_G 和 I_{D4}/I_G 随 L_a 的增大而减小,层片间以相互合并为主,导致交联键和缺陷减少.当 $L_a/L_c < 2$, I_{D4}/I_G 随 L_a/L_c 的增大而增加.当 $L_a/L_c > 2$, I_{D4}/I_G 随 L_a/L_c 的增大而减小. L_c 与 I_{D3}/I_G 和谱峰总面积成反比,表明

无定形 sp^2 碳原子多存在于芳香片层间,而片层在纵向的变化与芳香结构活性有关.

参 考 文 献

- [1] LU L, SAHAJWLLA V, KONG C, et al. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals [J]. Carbon, 2001, 39(12): 1821-1833.
- [2] 虞继舜. 煤化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 214-215.
- [3] JONES S P, FAIN C C, EDIE D D. Structural development in mesophase pitch based carbon fibers produced from naphthalene [J]. Carbon, 1997, 35(10/11): 1533-1543.
- [4] KAWAKAMI M, KANBA H, SATO K, et al. Characterization of thermal annealing effects on the evolution of coke carbon structure using Raman spectroscopy and X-ray diffraction [J]. ISIJ Int, 2006, 46(8): 1165-1170.
- [5] TUINSTRAL F, KOEING J L. Raman spectrum of graphite [J]. J Chem Phys, 1970, 5(3): 1126-1130.
- [6] YAMAUCHI S, KURIMOTO Y. Raman spectroscopic study

- on pyrolyzed wood and bark of Japanese cedar: temperature dependence of Raman parameters [J]. *J Wood Sci*, 2003, 49(49): 235-240.
- [7] KINIGHT D S, WHITE W B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy [J]. *J Mater Res*, 1989, 4(2): 385-393.
- [8] CASCADO L G, TAKAI K, ENOKI T, et al. General equation for the determination on the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(16): 163106-163106-3.
- [9] ZICKLER G A, SMARSLY B, GIERLINGER N, et al. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3239-3246.
- [10] ZUBKOVA V V. Some aspects of structural transformations taking place in organic mass of Ukrainian coals during heating. Part 1. Study of structural transformations when heating coals of different caking capacity [J]. *Fuel*, 2005, 84(6): 741-754.
- [11] 李绍锋, 吴诗勇. 高温下煤焦的碳微晶及孔结构的演变行为 [J]. *燃料化学学报*, 2010, 38(5): 514-517.
- [12] XU Liang, LIU Haiyu, JIN Yan, et al. Structural order and dielectric properties of coal chars [J]. *Fuel*, 2014, 137(4): 164-171.
- [13] LIU Haiyu, XU Liang, JIN Yan, et al. Effect of coal rank on structure and dielectric properties of chars [J]. *Fuel*, 2015, 153(1): 249-256.
- [14] 柳晓飞, 尤静林, 王媛媛, 等. 澳大利亚烟煤热解的拉曼光谱研究 [J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(3): 270-276.
- [15] 尹艳山, 王泽忠, 田红, 等. 热解温度对无烟煤焦微观结构和脱硝特性的影响 [J]. *化工进展*, 2015, 34(6): 1636-1640.
- [16] SHENG C. Char structure characterized by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity [J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2316-2324.
- [17] ZHANG Yude, KANG Xiaojuan, TAN Jinlong, et al. Influence of calcination and acidification on structural characterization of anyang anthracites [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(11): 7191-7197.
- [18] FENG B, BHATIA S K, BARRY J C. Structural ordering of coal char during heat treatment and its impact on reactivity [J]. *Carbon*, 2002, 40(4): 481-496.
- [19] TSUBOUCHI N, XU Chumbao, OHTSUKA Y. Carbon crystallization during high-temperature pyrolysis of coals and the enhancement by calcium [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(5): 1119-1125.
- [20] CHOI P R, LEE E, KWON S H, et al. Characterization and organic electric-double-layer-capacitor application of KOH activated coal-tar-pitch-based carbons: Effect of carbonization temperature [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 87: 72-79.
- [21] LI X J, HAYASHI J I, LI Chunzhu. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal [J]. *Fuel*, 2006, 85(12/13): 1700-1707.
- [22] YURUM Y, KRAMER R, LEVY M. Interaction of kerogen and mineral matrix of an oil shale in oxidative atmosphere [J]. *Thermochimica acta*, 1985, 94(2): 285-293.
- [23] LI Wu, ZHU Yangming. Structural characteristics of coal vitrinite during pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(6): 3645-3654.
- [24] SONIBARE O O, HAEGER T, FOLEY S F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy [J]. *Energy*, 2010, 35(12): 5347-5353.
- [25] LU Liming, SAHAJWALLA V, HARRIS D. Characteristics of chars prepared from various pulverized coals at different temperatures using drop-tube furnace [J]. *Energy & Fuel*, 2000, 14(4): 869-876.
- [26] 解强. 煤的炭化过程控制理论及其在煤基活性炭制备中的应用 [M]. 江苏: 中国矿业大学出版社, 2002: 154-155.
- [27] BURKET C L, RAJAGOPALAN R, FOLEY H C. Synthesis of nanoporous carbon with pre-graphitic domains [J]. *Carbon*, 2007, 45(11): 2307-2320.
- [28] BURKET C L, RAJAGOPALAN R, FOLEY H C. Overcoming the barrier to graphitization in a polymer-derived nanoporous carbon [J]. *Carbon*, 2008, 46(3): 501-510.
- [29] ROUZAUD J N, OBERLIN A. Structure microtexture and optical properties of anthracene and saccharose based carbon [J]. *Carbon*, 1989, 27(4): 517-529.
- [30] MORGA R, JELONEK I, KRUSZEWSKA K. Relationship between coking coal quality and its micro-Raman spectral characteristics [J]. *Int J Coal Geol*, 2014, 134-135(15): 17-23.
- [31] SASEZKY A, MUCKENHUBER H, GROTHE H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information [J]. *Carbon*, 2005, 43(8): 1731-1742.
- [32] LI Tingting, ZHANG Lei, DONG Li, et al. Effects of gasification atmosphere and temperature on char structural evolution during the gasification of Collie sub-bituminous coal [J]. *Fuel*, 2014, 117(12): 1190-1195.