中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

移动扫码阅读

马爱玲,谌伦建,徐 冰.煤炭地下气化“三带”残留物的物化特性研究[J].煤炭科学技术,2019,47(11):217-223. doi:10.13199/j.cnki.cst.2019.11.031

MA Ailing, CHEN Lunjian, XU Bing. Study on physicochemical properties of “three zone” residues during underground coal gasification [J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(11): 217-223. doi: 10.13199/j.cnki.cst.2019.11.031

煤炭地下气化“三带”残留物的物化特性研究

马爱玲[1],谌伦建[2,3],徐 冰[2,3]

(1.河南工业和信息化职业学院,河南 焦作 454000;2.河南理工大学 煤炭绿色转化河南省重点试验室,河南 焦作 454003;3.河南理工大学 化学化工学院,河南 焦作 454003)

摘 要:与传统的煤炭开发利用技术相比,煤炭地下气化被誉为“绿色采煤技术”,但其潜在的地下水污染风险不利于该技术的推广应用。基于地下水对燃空区气化残留物的浸淋是造成地下水污染的原因之一,气化残留物的组成、孔结构等物化性质一定程度上影响残留物中有害物质的溶出及污染地下水的吸附净化等实际,借助自建的煤炭地下气化模拟试验系统,采用富氧/水蒸气两阶段气化方法完成焦作无烟煤气化试验并收集“三带”残留物。采用 SEM、低温氮吸附仪、XRD 和 FTIR 等分析手段对残留物的表面形貌、孔隙结构及表面官能团等物化性质进行研究。结果表明:氧化带残留物主要为灰渣,还原带残留物主要为气化残焦,干馏干燥带主要为热解半焦。还原带残留物的孔隙发达,其比表面积和孔容分别可达 56.43 m^2/g 和 0.031 cm^3/g;干馏干燥带残留物的比表面积和孔容分别为 15.65 m^2/g 和 0.014 cm^3/g;与还原带和干馏干燥带残焦相比,氧化带残留物的比表面积和孔容积较小,石英、莫来石是其主要矿物组分。还原带和干馏干燥带残焦具有类石墨微晶结构,同时可能含有酚羟基氧或醚氧等含氧基团。残留物的组成和结构对其所含有害物质在地下水中的溶出有一定贡献,同时也使其具有一定的吸附潜力,研究结果为了解并掌握气化残留物中污染物的溶出迁移特点及残留物对污染地下水的吸附净化规律奠定基础,丰富了煤炭地下气化地下水污染及其防控理论,也有助于该技术的应用推广。

关键词:煤炭地下气化;残焦;灰渣;孔结构

中图分类号:TD84 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-2336(2019)11-0217-07

Study on physicochemical properties of “three zone” residues during underground coal gasification

MA Ailing[1], CHEN Lunjian[2,3], XU Bing[2,3]

(1.*Henan College of Industry & Information Technology, Jiaozuo* 454000, *China*; 2.*Henan Key Laboratory for Green Conversion of Coal, Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454003, *China*; 3.*College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454003, *China*)

Abstract: Compared with traditional coal mining and utilization technologies, underground coal gasification (UCG) is known as green coal mining technology. But its potential groundwater pollution is unfavorable for the application and promotion of this technology. The leaching of gasification residues in the gas-fired area based on groundwater is one of the causes of groundwater pollution and the fact that the physicochemical properties of gasification residuals including the composition and pore structure affect the dissolution of harmful substances in the residue and the adsorption of contaminated groundwater. In this paper, by oxygen-enriched /steam two-stage gasification method, model gasification of Jiaozuo anthracite were performed on the self-designed underground coal gasification model test system, and thereafter the corresponding three zone residuals were collected. The physicochemical properties of the surface morphology, pore structure and sur-

收稿日期:2019-05-25;**责任编辑**:杨正凯

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1803114,51404098);河南省国际科技合作资助项目(152102410047)

作者简介:马爱玲(1971—),女,河南辉县人,讲师,硕士。E-mail: 154785414@qq.com

通讯作者:徐 冰(1988—),男,河南南阳人,讲师,博士。E-mail: xubinghpu@163.com

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

face functional groups of the residues were studied by SEM, low temperature nitrogen adsorption, XRD and FTIR. The results show that coal ash, residual cokes of gasification and pyrolysis semi-coke are correspondingly the main components of residuals in the oxidizing zone (OZ), reduction zone(RZ) and dry distillation zone(DDZ). The pores of the residue with reduction are developed, and the specific surface area and pore volume can reach 56.43 m^2/g and 0.031 cm^3/g respectively;. The specific surface area and pore volume of DDZ residues can be 15.65 m^2/g and 0.014 cm^3/g respectively. Compared to the residues of RZ and DDZ,the specific surface area and pore volume of OZ residues are relatively smaller, and the OZ residues are mainly composed of quartz and mullite. Graphite-like microcrystalline structures as well as oxygen-containing functional groups, such as phenolic hydroxyl group and ether oxygen are also observed in both samples of RZ and DDZ residues. The physicochemical properties are favorable for both the leaching of hazardous substances and the potential adsorption performance of gasification residuals.This study lays a foundation for understanding the characteristics of the dissolution and migration of pollutants in gasification residues and the adsorption and purification of residual groundwater, enriching the groundwater pollution of coal underground gasification and its prevention and control theory, and also promote the development and application of UCG.

Key words:underground coal gasification; residual coke; coal ash; pore structure

0 引　　言

煤炭地下气化(Underground coal gasification, UCG)是将煤炭在地下进行有控制的燃烧,通过热作用和化学作用将其原位转变成可燃气体或化工原料气的过程[1-2]。与地面气化相比,UCG 集建井、采煤和气化三大工艺于一体,节省建井等部分投资,具有较好的经济效益;它将矸石等留存地下,减缓或避免采煤造成的地表沉降,生成的煤气可在地面集中净化,减少煤炭运输和粉煤燃烧等带来的粉尘、大气污染,具有较好的环境效益;UCG 特别适用于低品位煤层、不可采煤层及深部煤层的开采与利用[3-4],具有一定的社会效益。因此,UCG 受到国内外研究者的广泛关注。

煤炭地下气化的实质是提取煤中含能组分,而将矸石、灰渣等残留物留存于地下。一方面,部分研究者[5-7]认为气化结束后,地下水可能涌入燃空区并浸泡灰渣等残留物,残留物中的重金属等有毒有害物质可能溶出并随地下水迁移,因此气化后固态残留物存在污染地下水的风险。

另一方面,又有部分研究者关注燃煤副产物的吸附净化潜力,有文献报道飞灰对水中污染物的吸附净化[8-9],半焦对含酚废水[10-11]、重金属离子[12-14]的吸附脱除。就环境效应而言,气化残留物一方面存在地下水污染风险[5-6,15],另一方面可能对污染地下水具有吸附净化作用[11,16]。残留物的矿物组成及结构特点可能影响有害物质的溶出,而残留物的表面基团、比表面积和孔容积等物化性质对其可能具有的吸附潜力具有重要意义,因此,研究煤炭地下气化残留物的组成、结构等物化性质对了解并掌握残留物中污染物的溶出迁移及其对污染地下水的吸附净化机制均十分必要。

根据煤层温度、化学反应和煤气成分的不同,沿气化通道将地下气化过程分为“三带”,即氧化带、还原带和干馏干燥带[17]:氧化带主要发生碳的燃烧,生成大量的热,为气化反应储蓄热量,温度范围为 900~1 450 ℃;紧邻氧化带的是还原带,主要发生 CO_2 还原、水蒸气分解等反应,反应吸热,还原带的温度范围为 600~1 000 ℃;还原带之后是干馏干燥带,干馏干燥带煤层发生热解、干燥脱水等,温度范围为 200~600 ℃。

由于气化温度及发生的主要反应不同,“三带”残留物的组成和结构必将不同[18]。基于此,笔者以焦作无烟煤为例,分析了焦作无烟煤地下气化“三带”残留物的表面形貌、孔隙结构及表面基团等物化性质,为深入研究残留物潜在的环境风险及可能具有的吸附净化潜力提供理论依据和数据参考。

1　试验材料和方法

1.1　煤样

试验用煤取自焦作矿区某矿,煤样命名为 JZ-YM。煤样的工业分析和元素分析见表 1。

1.2　煤炭地下气化模拟试验

实验室自行设计构建了煤炭地下气化模拟试验系统,该系统如图 1 所示,主要由气化剂供给单元Ⅰ、气化炉炉体Ⅱ、煤气处理与分析单元Ⅲ和温度压力控制单元Ⅳ等构成,其中炉体Ⅱ中编号 1~10 为热电偶的分布位点。

表 1　煤的工业分析与元素分析

Table 1　Proximate and ultimate analysis of coal samples

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M_d	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	N_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O^*_{daf}	$S_{t,d}$
JZ-YM	1.36	8.96	9.02	90.98	1.09	93.26	2.91	2.36	0.35

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

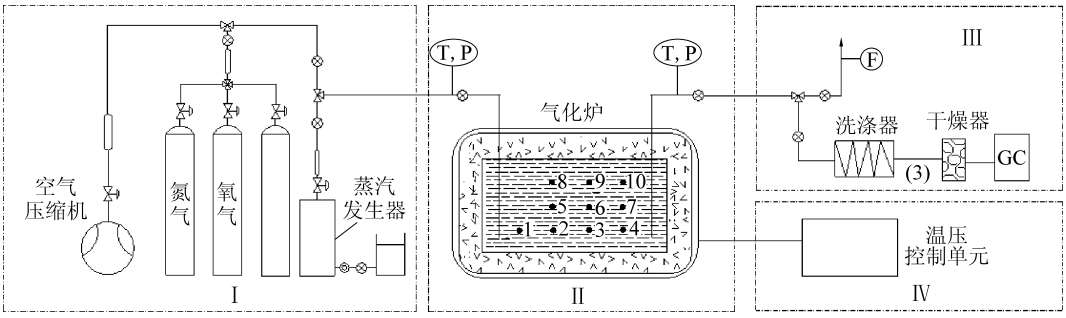


图 1　煤炭地下气化模拟试验系统

Fig.1　Underground coal gasification model test system

借助该系统,参照文献[19]的方法,对焦作无烟煤进行模拟气化。通过监测炉内温度,进而调节气化剂的供给实现煤层的可控气化。在本试验过程中,当 2 号与 3 号热电偶之间的煤层温度达到 600~1 000 ℃,且保持 2 h,停止气化剂供给,结束气化。待炉温降至室温后,根据引言所述的气化"三带"的反应特点和温度特征,结合本次模拟气化过程中的温度场分布规律,沿气化通道方向,确定并收集"三带"残留物。氧化带、还原带和干馏干燥带残留物分别命名为 JZ-YH、JZ-HY 和 JZ-GL。

1.3　残留物的物化性质表征

"三带"残留物的理化性质表征包括工业分析和元素分析、SEM 表征、FTIR 表征和氮吸附表征等。分析测试前,对收集的残留物样品进行破碎筛分,取 75 μm(200 目)筛下样品用于表征,测试方法如下:

参照 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》对"三带"残留物样品进行测定,使用元素分析仪(Vario Macro cube, 德国 Elementar)测定 C、H、N 三种元素的含量,使用定硫仪(WDL-HN500,鹤壁华能电子)测定样品的全硫含量,由差减法计算得出氧含量。

采用 SEM(SUPRA 40,德国 ZEISSE,加速电压为 10 kV)对残留物样品的表面形貌进行观测,SEM 表征前需对样品进行喷金处理。

采用 XRD(SmartLab,日本理学 Rigaku)对样品的微晶结构进行表征,Cu Kα 为射线源,管电压为 40 kV,管电流为 150 mA,扫描范围:5°~80 °,扫描速度为 8(°)/min。测试结束,将所得结果使用 Jade 6.0进行定性分析,以确定其组成。

采用 FTIR(Tensor 27,德国 Bruker)对样品的表面官能团特性进行表征。首先,将样品与溴化钾(光谱纯)按质量比 1 ∶ 200 混合均匀,并进行干燥处理。扫描波数范围为 4 000~400 cm^{-1},扫描次数 16 次,分辨率为 4.0 cm^{-1}。

采用全自动氮气物理吸附仪(Autosorb-iQ-MP,美国 Quantachrome)测定样品的比表面积、孔容积和孔径分布等孔结构参数。具体步骤如下:首先,将样品在 200 ℃下真空脱气 10 h,以除去样品表面的油污和吸附的水或气体杂质;然后,以高纯 N_2 为吸附质,采用容量法在 77 K 下测定样品的吸附脱附等温线;最后,基于吸附等温线,按照相关模型计算样品的比表面积、孔容积等孔结构参数。采用 BET 模型(Brunauer-Emett-Teller)计算样品的比表面积(S_{BET});根据最高相对压力点处为 0.99 的吸附量计算样品的总孔容积(V_t);采用 t-plot 法计算微孔容(V_{mic}),由总孔容和微孔容差减得出样品的中孔容(V_{mes});根据密度函数理论(DFT)计算得到样品的孔径分布。

2　试验结果与讨论

2.1　工业分析与元素分析

焦作无烟煤"三带"残留物样品的工业分析和元素分析结果见表 2。从表 2 可以看出,氧化带残留物灰分达 94.9%,说明氧化带主要发生碳的燃烧,同时,还可以看出氧化带灰渣中含有少量未燃尽碳。还原带残留物的挥发分含量低于干馏干燥带残留物,而固定碳含量略高于干馏干燥带,这是由于地下气化煤层固定,气化工作面移动,从煤层所受温度及发生的反应来看,煤层首先经历干燥、干馏,然后在更高温度下发生气化反应,使得还原带残焦的挥发分含量较低,而固定碳含量较高。元素分析测试结果表明还原带和干馏干燥带残留物均含有少量的 O 和 S 原子。

2.2　表面形貌分析

焦作无烟煤"三带"残留物的 SEM 图如图 2 所示。可以看出,氧化带残留物在高温下发生熔融烧结,形成明显的孔洞。在地下气化过程中,由于煤层固定,气化工作面移动,因此,固定煤层所受温度逐

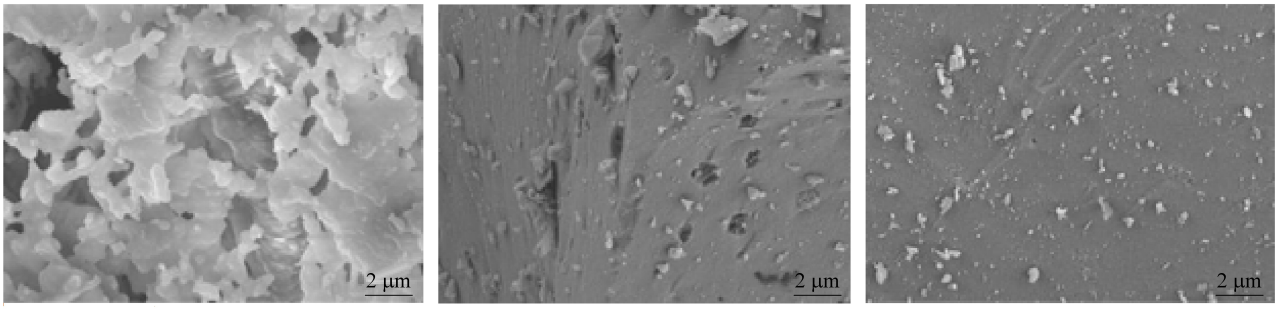
中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

步升高,即煤层依次经历干馏干燥(热解)和气化阶段。无烟煤煤化程度高,在热解时,少量的挥发分以气体小分子的形式逸出,因此干馏干燥带残焦表面生成少量的孔洞。煤焦经过热解进入气化阶段,气化剂分子 CO_2、H_2O(g)将通过热解生成的孔洞深入碳基体内部,与活性位上碳原子发生发应,通过消耗碳原子,既扩大了原有的热解孔洞,又在原有孔洞内生成部分新的微孔;此外,无烟煤在高温下收缩破裂,也可生成裂隙等,最终使得还原带残焦比干馏干燥带残焦具有更明显的孔洞。

表 2　“三带”残留物的工业分析与元素分析

Table 2　Proximate and ultimate analysis of three zone residuals

样品	工业分析/%			元素分析/%				
	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	N_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	$S_{t,daf}$
JZ-YH	94.90	43.61	56.39	—	—	—	—	—
JZ-HY	11.04	2.49	97.51	0.20	97.52	0.03	1.89	0.36
JZ-GL	9.69	4.58	95.42	1.23	97.22	0.04	1.16	0.35



(a) JZ-YH 样品　(b) JZ-HY 样品　(c) JZ-GL 样品

图 2　“三带”残留物样品的 SEM 图

Fig.2　SEM figures of three zone residuals sample

2.3　孔结构分析

“三带”残留物样品的氮吸附脱附等温线和孔径分布曲线分别如图 3 和图 4 所示,“三带”残留物相应的孔结构参数见表 3。从图 3、图 4 及表 3 可以看出,还原带残焦具有最大的比表面积(56.43 m^2/g)和孔容(0.031 cm^3/g),其次是干馏干燥带残焦,氧化带灰渣的比表面积和孔容积最小;“三带”残留物均有一定的微孔(<2 nm)和中孔(2~50 nm)分布,还原带残焦以微孔为主,中孔率较低(32.26%),而氧化带和干馏干燥带残留物以中孔为主,中孔率较高,氮吸附表征与 SEM 分析结果一致。结合焦作无烟煤的气化过程分析:氧化带温度较高,灰渣中矿物组分发生熔融烧结,形成大量的孔洞;焦作无烟煤在热解时有少量挥发分逸出,可能使原煤固有的孔隙增多;与干馏干燥带相比,还原带温度更高,煤焦可能进一步收缩而产生裂隙,此外,CO_2 或 H_2O(g)等气化剂分子能够通过固有的或热解生成的孔隙、裂隙深入碳基体内部,通过消耗碳原子,新生成较多的微孔,而微孔对比表面积贡献较大,因此,还原带残焦具有较为发达的孔隙结构和较大的比表面积。腊明等[20]认为微孔是发生有效吸附的主要场所,中孔和大孔是污染物传输扩散的通道。本研究发现“三带”残留物均具有微孔和中孔,比表面积相对较大(尤其是还原带残留物),这种结构特征既可能赋予残留物一定的吸附能力,也为残留物本身可能含有的重金属等有毒有害物质的溶解析出提供可能。

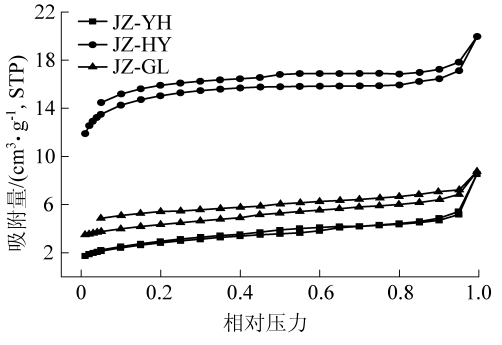


图 3　“三带”残留物样品的氮吸附脱附等温线

Fig.3　Nitrogenadsorption-desorptionisotherms of three zone residuals sample

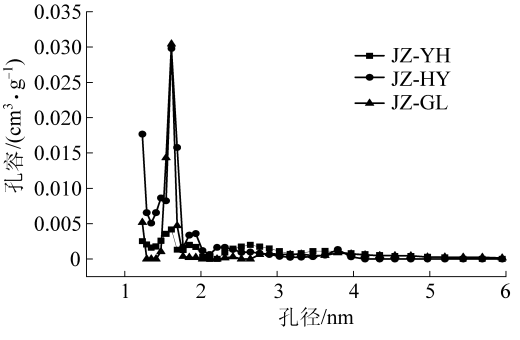


图 4　“三带”残留物样品的孔径分布曲线

Fig.4　Poresizedistribution of three zone residuals sample

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

表 3　"三带"残留物样品的孔结构参数

Table 3　Pore structural parameter of three zone residuals

样品	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_t/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{mic}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{mes}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{mes}/V_t/(%)
JZ-YH	10.05	0.013	0.002	0.011	84.89
JZ-HY	56.43	0.031	0.021	0.010	32.26
JZ-GL	15.65	0.014	0.004	0.010	70.52

2.4　"三带"残留物的 XRD 分析

"三带"残留物的 XRD 图谱如图 5 所示,石英、钙长石、莫来石是氧化带灰渣的主要矿物组分,钙长石是煤气化的特征产物[21]。还原带和干馏干燥带残留物具有较为明显的石墨型碳的 002(19°~24°)和 100(42°~45°)特征峰[22,23],石英等矿物的特征峰较弱:这是由于氧化带为氧化性气氛,主要发生碳的燃烧反应,且温度较高(900~1 450 ℃),而还原带和干燥干馏带为还原性气氛,反应温度较低;干馏干燥带主要发生煤的热解,无烟煤少量的烷基侧链和官能团在高温下断裂,以气体小分子的形式逸出,使无烟煤类石墨结构芳香层片的有序度进一步增强;如前所述,煤焦经过热解,在更高温度下与 H_2O(g)、CO_2等气化剂分子反应,煤焦可能进一步缩聚,最终使得还原带残焦的石墨化程度继续增大。通过上述分析可知,氧化带灰渣含有 Si、Al 等活性组分,可能对地下水中污染物具有一定的吸附性能。

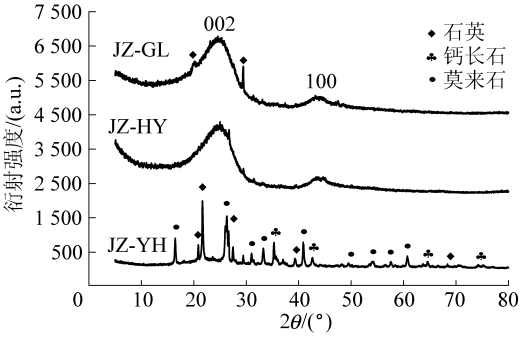


图 5　"三带"残留物样品的 XRD 图谱

Fig.5　XRD atlas of three zone residuals sample

2.5　"三带"残留物的表面官能团分析

焦作原煤及"三带"残留物样品的 FTIR 图谱如图 6 所示。

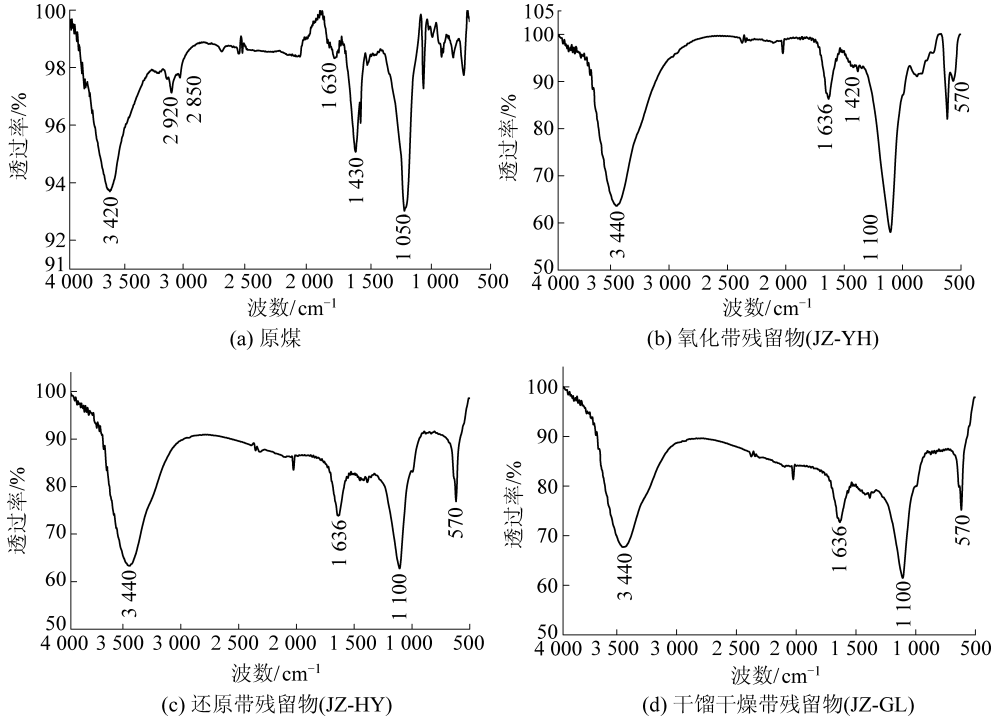


图 6　FTIR 图谱

Fig.6　FTIR spectra of coal

原煤中 3 420 cm^{-1}处的吸收峰是羟基的伸缩振动造成的,2 850、2 920 cm^{-1}处吸收峰是次甲基的对称和反对称伸缩振动峰,1 630 cm^{-1}附近吸收峰是 C═C的伸缩振动峰,为苯环的骨架振动;1 430 cm^{-1}是甲基的特征吸收峰;1 050 cm^{-1}处吸收峰是 Si—O—Si 或 Si—O—C 的伸缩振动造成的[24]。模拟气化后,三带残留物的 FTIR 图谱中均出现羟基、碳碳双键的振动吸收峰(峰位略有偏移),氧化带残留物中含有部分未燃尽碳,570 cm^{-1}附近的吸收峰归于 Si—O—Al 的振动,与莫来石矿物有关[25],前文

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

XRD 分析也证实氧化带灰渣含有莫来石矿物。焦作无烟煤煤阶较高,烷基侧链和官能团较少,经过地下气化高温后,还原带和干馏干燥带残留物的烷基侧链和官能团进一步减少,因此它们在红外光谱中吸收峰较弱,且可能受到所含矿物组分的影响,相应的吸收峰被掩盖。经 FTIR 分析可知,氧化带灰渣主要为含 Si、Al 等元素的无机矿物,也含有部分未燃尽碳;还原带、干馏干燥带残留物主要为碳基体,可能含有酚羟基、醚氧等含氧基团以及无机矿物组分。

3 结　论

笔者研究了焦作无烟煤模拟地下气化氧化带、还原带和干馏干燥带残留物的组成、表面形貌、微晶结构及孔结构等物化性质,得出以下结论:

1)氧化带主要发生碳的燃烧,残留物主要为灰渣;还原带主要发生碳的还原,残留物为气化残焦;干馏干燥带主要为煤的干燥脱水及部分热解,残留物为热解残焦。

2)还原带气化残焦的孔隙发达,比表面积和孔容最大,分别可达 56.43 m^2/g 和 0.031 cm^3/g;其次是干馏干燥带残焦,比表面积和孔容分别为15.65 m^2/g 和 0.014 cm^3/g;氧化带灰渣部分发生熔融,形成较大的孔洞,其比表面积和孔容积相对较小。“三带”残留物均有一定的微孔和中孔。“三带”残留物的结构特点可能对其所含有害物质在地下水中的溶出有一定贡献,同时也可能使其具有一定的吸附潜力。

3)工业分析和元素分析、XRD 和 FTIR 分析表明,氧化带残留物灰渣主要矿物组成为石英、莫来石。还原带残留物和干馏干燥带残留物主要为具有类石墨微晶结构的碳基体,可能含有酚羟基和醚氧等含氧基团,二者均有无机矿物的特征峰。

参考文献(References):

[1] 梁　杰.煤炭地下气化过程稳定性及控制技术[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2002.

[2] 李玉龙,梁栋宇,盛训超,等.煤炭地下气化残留物中微量元素分布及富集特性[J]. 化工进展,2018,37(4):1590-2598.
LI Yulong, LIANG Dongyu, SHENG Xunchao, *et al*. Distribution and enrichment characteristics of trace elements duringunderground coal gasification [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(4): 1590-2598.

[3] BHUTTO A W, Bazmi A A, Zahedi G. Underground coal gasification: From fundamentals to applications[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2013, 39(1):189-214.

[4] 刘淑琴,牛茂斐,闫　艳,等. 煤炭地下气化气化工作面径向扩展探测研究[J].煤炭学报,2018,43(7):2044-2051.
LIU Shuqin, NIU Maofei, YAN Yan, *et al*. Exploration of radial expansion of the gasification face from undergroundcoal gasification [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(7): 2044-2051.

[5] 邢宝林,陈焕利,谌伦建,等. 煤炭地下气化残焦中污染物的浸出规律[J]. 煤炭转化,2016, 39(3):51-56.
XING Baolin, CHEN Huanli, CHEN Lunjian,*et al*. Leaching behavior of pollutants in residual char of underground coal gasification [J]. Coal Conversion, 2016, 39(3): 51-56.

[6] LIU Shuqin, LI Jingang, MEI Mei, *et al*. Groundwater pollution from underground coal gasification[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 17(4):467-472.

[7] 王媛媛,刘洪涛,李金刚,等. 煤炭地下气化“三带”痕量元素析出规律模拟试验研究[J]. 煤炭学报,2012,37(12):2092-2096.
WANG Yuanyuan, LIU Hongtao, LI Jingang, *et al*. Experimental study on leaching behavior of trace elements in the residues of “three zones” from underground coal gasification [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(12): 2092-2096.

[8] 纪营雪. 电厂飞灰对水体中典型抗生素的吸附特性研究[D]. 南京:南京师范大学,2015.

[9] 鲍　超,凌　琪,伍昌年,等.改性煤气化灰渣吸附重金属离子的研究[J]. 应用化工,2016,45(4):630-633.
BAO Chao, LING Qi, WU Changnian, *et al*. Adsorption of heavy met al ions by modified coal gasification slag [J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(4): 630-633.

[10] GAO X, DAI Y, ZHANG Y, *et al*. Effective adsorption of phenolic compound from aqueous solutions on activated semi coke [J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2017, 102(12): 142-150.

[11] XU B, CHEN L J, XING B L, *et al*. Physicochemical properties of Hebi semi-coke from underground coal gasification and its adsorption for phenol[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2017, 107:147-152.

[12] XU B, CHEN L J, LI L, *et al*. Removal properties of hexavalent chromium and hazardous trace elements in UCG condensate water by semi-cokes[J]. Coke & Chemistry, 2015, 58(5):188-195.

[13] 廖玉华,程群鹏,邓　芳,等.半焦吸附养殖废水中的重金属[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4):1842-1846.
LIAO Yuhua, CHENG Qunpeng, DENG Fang, *et al*. Adsorption of heavy met als in swine wastewater using bio-char [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2016,10(4):1842-1846.

[14] 易　霜,何选明,郑　辉,等.甘蔗渣与褐煤共热解半焦的特性[J]. 化工进展,2016,35(10):3149-3154.
YI Shuang, HE Xuanming, ZHENG Hui, *et al*. Characteristics of co-pyrolysis char of sugarcane bagasse and lignite [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(10):3149-3154.

[15] 李玉兰,刘　鑫,邵素军,等.煤炭地下气化灰渣浸泡试验及Zn、Cd、Pb、As 环境效应分析[J]. 安全与环境学报,2008,8(2):80-82.
LI Yulan, LIU Xin, SHAO Sujun, *et al*. Leaching test of Zn, Cd, Pb, As in UCG residues for the environmental impactassessment [J]. Journal of Safety and Environment, 2008, 8(2):80-

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.net

82.

[16] 张 乐,谌伦建,苏 毓,等.褐煤气化半焦对地下水有机污染的模拟脱除[J]. 化工进展,2016, 35(10):3337-3343.
ZHANG Le, CHEN Lunjian, SU Yu, *et al*. Experimental studies on removal of organic contaminants in groundwaterby UCG using semi-coke [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(10):3337-3343.

[17] 杨兰和.煤炭地下气化“三带”特征及影响变量的研究[J]. 南京理工大学学报:自然科学版,2001,25(5):533-537.
YANG Lanhe. Characteristics of “three zones” in underground coal gasification and its study of influence variables [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2001, 25(5): 533-537.

[18] EKNELIGODA T C, MARSHALL A M, A coupled thermal-mechanical numerical model of underground coal gasification (UCG) including spontaneous coal combustion and its effects [J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 199:31-38.

[19] 徐 冰, 谌伦建, 邢宝林,等.鹤壁烟煤地下气化模型试验研究[J]. 化学工程,2014,42(12):63-66.
XU Bing, CHEN Lunjian, XING Baolin, *et al*.Model test of underground gasification of Hebi coal [J]. Chemical Engineering (China), 2014, 42(12): 63-66.

[20] 腊 明,陈昌东,冯云晓,等.富含中孔和微孔的生物质炭的制备及其吸附性能研究[J]. 现代化工,2014,34(9):103-105.
LA Ming, CHEN Changdong, FENG Yunxiao, *et al*. Preparation and adsorption performance of micro-mesoporous activated carbon from biomass [J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(9): 103-105.

[21] LIU S, QI C, ZHANG S, *et al*. Minerals in the ash and slag from oxygen-enriched underground coal gasification [J]. Minerals, 2016, 6(2):27-42.

[22] 尹艳山,张 轶,陈厚涛,等.高灰煤中矿物质及碳结构的振动光谱分析[J]. 燃料化学学报,2015,43(10):1167-1175.
YIN Yanshan, ZHANG Yi, CHEN Houtao, *et al*. Characterization of mineral matters and carbonaceous structure of high-ash coals by vibrational spectroscopy [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(10):1167-1175.

[23] 雷 鸣,孙 岑,王春波. 煤加压转化过程中煤焦结构及煤灰矿物相演变规律[J].燃料化学学报,2018,46(8):925-933.
LEI Ming, SUN Cen, WANG Chunbo. The crystal structure of coal char and the mineral transformation of coal ash during coal conversion under pressurized conditions [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(8):925-933.

[24] 李庆钊, 林柏泉, 赵长遂, 等. 基于傅里叶红外光谱的高温煤焦表面化学结构特性分析[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(32):46-52.
LI Qingzhao, LIN Baiquan, ZHAO Changsui, *et al*. Chemical structure analysis of coal char surface based on fourier-transform-infrared spectrometer[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(32):46-52.

[25] 柯昌君,江 盼,吴维舟.粉煤灰蒸压活性的红外光谱研究[J]. 武汉理工大学学报,2009,31(7):35-39.
KE Changjun, JIANG Pan, WU Weizhou. Research on autoclaved reactivity of fly ash by infrared spectrum [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(7):35-39.