

# 基于酚醛塑料黏结剂活性焦的制备及其脱硫性能

牛俊天, 乔晓磊, 余欣月, 杨丽, 刘海玉, 樊保国, 金燕

(太原理工大学 电气与动力工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:**国内外缺乏有效手段对废弃的热固性塑料进行回收利用, 大部分只能填埋或焚烧处理, 不仅占用大量土地资源, 且由于含有多种有害物质, 通常造成二次污染, 若以废弃酚醛塑料为黏结剂, 可达到废弃物资源化利用的目的。同时, 酚醛塑料以酚醛树脂为基体, 结构中含有大量苯环, 具有较大的交联密度, 作为活性焦黏结剂具有可行性。因此以酚醛塑料作为黏结剂, 褐煤、焦煤为原料煤制备成型活性焦, 通过 FTIR 和氮气吸附脱附法等表征手段探究了酚醛塑料含量和活化温度对活性焦性能的影响。结果表明, 随酚醛塑料含量增加, 活性焦强度增强, 而碱性官能团含量和比表面积均减小, 其质量分数为 20% 时, 活性焦的耐压强度和耐磨强度达到国家优级品标准, 比表面积  $262 \text{ m}^2/\text{g}$ 、硫容可达  $9.88 \text{ mg/g}$ , 高于工业焦硫容。随活化温度升高, 活性焦碱性官能团含量及比表面积先增大后减小, 活化温度为  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时碱性官能团含量和比表面积最大, 活性焦表面 C—C 及 C 与其他原子之间连接方式发生改变, 芳香环不断压缩, 侧链支链减少, 活化效果明显, 此时硫容最大, 具有最佳脱硫性能。

**关键词:**酚醛塑料; 活性焦; 微观结构; 硫容

中图分类号: TQ53; TK114 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2022)11-0128-06

## Preparation and desulfurization performance of activated coke based on phenolic plastic binder

NIU Juntian, QIAO Xiaolei, YU Xinyue, YANG Li, LIU Haiyu, FAN Baoguo, JIN Yan

(College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** There is a lack of effective means to recycle waste thermosetting plastics at home and abroad, and most of them can only be landfilled or incinerated, which not only occupies a large amount of land resources, but also causes re-pollution due to a variety of harmful substances. If waste phenolic plastic is used as binder, the purpose of waste resource utilization can be achieved. At the same time, phenolic plastic is based on phenolic resin, which contains a large number of benzene rings in its structure and has a large cross-linking density, so it is feasible to use it as an active coke binder. In addition, phenolic plastic was prepared as binder and activated coke was made from lignite and charred coal, and the effects of phenolic plastic content and activation temperature on the performance of activated coke were explored by FTIR and  $\text{N}_2$  adsorption/desorption. The results show that with the increase of the content of phenolic plastics, the strength of activated coke is enhanced, while both the basic functional group content and the specific surface area are decreased. When the content of phenolic plastics is 20%, pressure resistance strength and wear resistance strength of activated coke can meet the national high-grade standards. Meanwhile, the specific surface area of activated coke reaches to  $262 \text{ m}^2/\text{g}$  and sulfur capacity reaches to  $9.88 \text{ mg/g}$ , which is higher than that of industrial coke. With the increase of the activation temperature, the content of basic functional group and specific surface of activated coke area firstly increases and then decreases. When the activation temperature reaches to  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , the content of basic functional group and specific surface area reach to the maximum, the connection way between activated coke C—C and C with other atoms of surface has changed, aromatic ring is continuously compressed, side and branched chain is decreased, the activation effect is obvious. At this time, the sulfur capacity is the largest, and the desulfurization performance is the best.

**Key words:** phenolic plastics; activated coke; microstructure; sulfur content

收稿日期: 2021-12-29; 责任编辑: 张鑫 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.21122902

基金项目: 山西省重点研发计划资助项目(201903D321075); 山西省留学人员科技活动择优资助项目(20200016)

作者简介: 牛俊天(1991—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 讲师, 博士。E-mail: juntianniu@163.com

通讯作者: 刘海玉(1981—), 男, 河北易县人, 教授, 博士。E-mail: liuhiayu@tyut.edu.cn

引用格式: 牛俊天, 乔晓磊, 余欣月, 等. 基于酚醛塑料黏结剂活性焦的制备及其脱硫性能[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(11): 128-133.

NIU Juntian, QIAO Xiaolei, YU Xinyue, et al. Preparation and desulfurization performance of activated coke based on phenolic plastic binder[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(11): 128-133.



移动阅读

## 0 引言

煤焦油是制取活性焦的常用黏结剂,其结构以杂环烃与缩合芳香烃为主,加入型焦中时,可达到浸润煤粒的目的,发挥良好的黏结性<sup>[1-3]</sup>。但煤焦油为强致癌物质,被列入危险化学品名录,替代黏结剂的研究是目前热点<sup>[4-8]</sup>,如无机类黏结剂、有机类黏结剂。无机类黏结剂来源广泛,价格低廉、富有黏结性,如膨润土、黏土、水玻璃、白泥及各种无机盐等,制得的活性焦热稳定性较好、含硫量低,但多数无机类黏结剂易溶于水,导致活性焦防水性差。有机类黏结剂如淀粉、木质素、木屑、生物质类与腐殖酸类,研究表明,有机黏结剂可有效改善型焦的机械强度和抗压强度,但不利于活性焦孔隙结构。

酚醛塑料以酚醛树脂为基体,由于结构中含有大量苯环,具有较大的交联密度。此外,其软化温度在 130 ℃ 左右,制焦温度下可达熔融状态浸润煤粒。同时,与煤共热解过程中脱水环化,分子内脱氢,炭化程度增大,形成缩合环骨架结构,可与炭化活化后的煤结合形成多孔且具有一定强度的炭层结构<sup>[9-11]</sup>。基于以上特性,将其作为活性焦黏结剂具有可行性。宋燕等<sup>[12]</sup>以酚醛树脂为黏结剂制备活性炭,增加黏结剂添加量会使活性焦机械强度增强,但比表面积减小。王艳莉等<sup>[13]</sup>分别以硅酸盐和酚醛树脂为黏结剂在活性炭上负载  $V_2O_5$ ,结果表明以酚醛树脂为黏结剂的催化剂具有较高的碳含量和微孔孔容,脱硫活性较高。目前虽有学者探究了酚醛树脂活性焦黏结剂,但酚醛塑料成分更为复杂,其作为活性焦黏结剂研究较少,对制得活性焦脱硫性能的影响鲜有报道。

此外,国内外缺乏有效手段对废弃的热固性塑料进行回收利用,大部分只能填埋或焚烧处理,不仅占用大量土地资源,且由于含有多种有害物质,往往造成二次污染,若以废弃酚醛塑料为黏结剂,可达到废弃物资源化利用的目的。笔者以褐煤、焦煤为原料煤,废弃的酚醛塑料为黏结剂制备成型活性焦,探究废弃酚醛塑料的含量及活化温度对活性焦强度、微观结构的影响,进而获得制备成型活性焦较佳的工艺条件。

## 1 试验系统及研究方法

### 1.1 样品制备

活性炭制备大致分为炭化和活化 2 部分<sup>[14]</sup>。活性焦制备流程:① 褐煤、焦煤、酚醛塑料破碎筛分,获得粒径为 180~200 目(0.075~0.090 mm)的原

料煤和酚醛塑料;② 将筛分后的褐煤、焦煤、酚醛塑料分别在 105~110 ℃ 烘干 4 h 后,常温下混合,褐煤和焦煤的质量比为 65:25,试验过程中保持不变,改变酚醛塑料添加量(其中酚醛塑料质量分数分别为 20%、25%、30%);③ 用 YP-30T 小型台式手动粉末压片机将混合好的样品在 8~30 MPa 压力下压制成型,获得直径 10 mm、高度 10~12 mm 的柱状活性焦原样;④ 在高温管式炉中采用不同工况炭化活化, $N_2$  维持惰性氛围,流量固定为 1 L/min,升温速率选择 10 ℃/min,炭化温度 550 ℃,炭化时间 30 min;⑤ 炭化过程结束后继续升温至活化温度,通入活化气体,进行活性焦活化,获得成型煤样。活化温度 750、800 ℃,活化时间 40 min,活化气体为  $CO_2$ ,流量 15 mL/(min·g)。具体的工艺流程如图 1 所示。

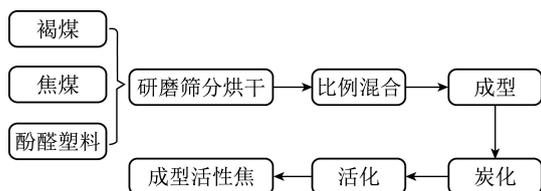


图 1 活性焦的制备工艺流程

Fig.1 Production process flow chart of activated coke

活性焦制备系统主要由炉体、通气管路和取放样附件 3 部分组成。试验过程中采用  $N_2$  为保护气体, $CO_2$  为活化气体,承载样品的方舟选择耐高温的刚玉方舟。采用科晶 GSL 真空管式高温烧结炉为活性焦制备仪器,其集控制系统与炉膛为一体,采用电阻丝为加热元件,石英玻璃管横穿炉体中间作为炉膛,炉管两端法兰密封。活性焦制备过程如图 2 所示。

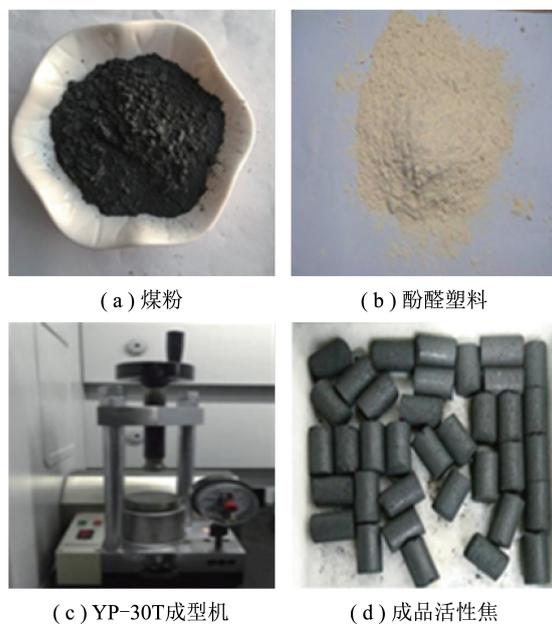


图 2 活性焦制备过程

Fig.2 Preparation process of activated coke

原料煤的工业分析见表1。褐煤挥发分与氧含量较高,热解过程中有利于形成较发达的孔隙结构。焦煤炭化程度高,挥发分含量低,黏结性强利于成焦。

表1 原料煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of raw coal

煤种	工业分析/%				元素分析/%				
	$A_{ad}$	$M_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$	$C_{ad}$	$H_{ad}$	$O_{ad}$	$N_{ad}$	$S_{ad}$
褐煤	22.90	11.43	46.32	19.35	33.07	7.54	22.45	1.83	0.78
焦煤	18.75	3.64	17.77	54.42	63.50	6.24	5.42	1.13	1.32

采用 ASAP 2460 型物理吸附脱附仪对活性焦进行氮气吸附-脱附试验,通过 BET 方程计算比表面积,利用 BJH 方法获得孔隙结构参数;采用 Vertex70 型傅里叶红外光谱仪 (Fourier infrared spectrometer, FTIR) 对活性焦表面基团进行表征。此外,活性焦表面碱度通过测定其苯甲酸吸附量确定。

## 1.2 试验条件及评价指标

活性焦烟气脱硫参考 GB 13271—2014《锅炉大气污染物排放标准》,模拟烟气为  $SO_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$  及  $H_2O$  的混合气体,利用烟气分析仪获得脱硫前后  $SO_2$  组分浓度的变化,获得活性焦脱硫值。

当脱硫效率低于 80% 时,认为试验结束,脱硫效率及脱硫量计算公式为

$$q = \frac{Q \int_0^{t_f} (C_e - C_0) dt}{m_0}, \quad (1)$$

式中,  $q$  为硫容,  $mg/g$ ;  $Q$  为总气量,  $mL/min$ ;  $t_f$  为吸附时间,  $min$ ;  $C_0$  为  $SO_2$  入口质量浓度,  $mg/m^3$ ;  $C_e$  为  $SO_2$  出口质量浓度,  $mg/m^3$ ;  $m_0$  为活性焦样品质量,  $g$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酚醛塑料含量对活性焦强度的影响

活性焦制备的前期预试验表明,酚醛塑料质量分数为 10%、15% 时,活性焦强度为 326.75 N,低于现行活性焦优级品标准,因此确定酚醛塑料质量分数 20%、30% 和 40%,进而探究酚醛塑料黏结剂含量对活性焦性能的影响。

根据 GB/T 30201—2013《脱硫脱硝用煤质颗粒活性炭》,A 型柱状活性焦强度技术指标见表 2。

表2 A 型柱状活性焦强度技术指标

Table 2 Strength specification of type A columnar activated coke

品级	优级品	一级品	合格品
耐压强度/N	$\geq 400$	$\geq 370$	$\geq 300$
耐磨强度/%	97	97	94

选取活化温度为 750 °C 时制得的活性焦进行强度测定,结果见表 3。活性焦强度符合国家强度优级品标准,且随酚醛塑料含量增加,活性焦强度增强。

表3 活性焦强度

Table 3 Strength of activated coke

酚醛塑料质量分数/%	耐压强度/N	耐磨强度/%
20	414.10	97.53
25	440.15	98.62
30	487.90	99.15

### 2.2 酚醛塑料含量对活性焦微观结构的影响

#### 2.2.1 酚醛塑料含量对活性焦表面官能团的影响

活性焦吸附能力与其表面官能团的种类和含量有较大关系,在炭化、活化过程中,内部分子发生反应,分子间重组,活性焦表面化学吸附特性改变。活性焦表面官能团以含氧官能团为主,表面含氧官能团主要分为酸性和碱性 2 种官能团,碱性官能团为活性焦脱硫提供活性位点<sup>[15-16]</sup>。不同酚醛塑料含量下制得的活性焦表面含氧官能团如图 3 所示,碱性官能团主要为波数 1 560  $cm^{-1}$  对应的仲胺类 N—H 弯曲伸缩振动和 3 421  $cm^{-1}$  处胺类 N—H 伸缩振动。酸性官能团主要为 1 042  $cm^{-1}$  处醇类、酚类化合物的 C—O 伸缩和 2 331  $cm^{-1}$  处三键和累积双键伸缩振动。761  $cm^{-1}$  为苯类 C—H 弯曲面,2 927  $cm^{-1}$  为甲基、亚甲基、次甲基伸缩振动,这 2 处主要是酚醛塑料高温热解生成的官能团,酚醛塑料的缩合反应主要是热解生成的甲基与苯环上活泼氢原子发生反应,固化成环<sup>[17]</sup>,由图 3 可知,酚醛塑料含量越高,吸收峰强度越强,官能团含量越高,缩合反应愈加强烈,固化成环效果愈明显,越有利于活性焦的成型。

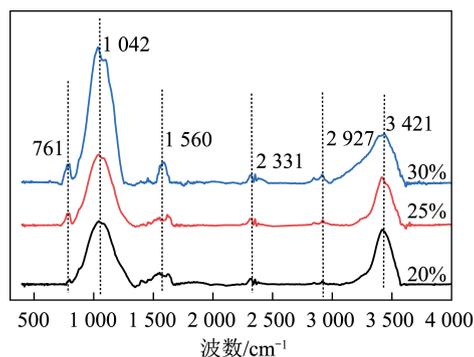


图3 酚醛塑料质量分数对活性焦表面官能团的影响  
Fig.3 Effect of phenolic mass fraction on functional groups of activated coke surface

活性焦脱硫主要是活性焦表面碱性官能团起作用,一般认为含氮类官能团呈碱性,因此通过高斯法

对波数  $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$  仲胺类 N—H 和  $3\ 421\ \text{cm}^{-1}$  处胺类 N—H 官能团分峰拟合后半定量分析其含量,结果见表 4。酚醛塑料含量增加,2 种波数吸收峰面积减小,含氮官能团含量减少,主要原因是酚醛塑料含量增加,亚甲基由于氧化反应发生断裂,芳香族中间体的稠环反应加剧,苯、甲苯和二甲基蒽等酸性官能团生成,进而导致碱性官能团含量减小<sup>[17]</sup>。

表 4 酚醛塑料质量分数对活性焦吸收峰面积的影响

Table 4 Effect of phenolic mass fraction on absorption peak area of activated coke

波数/ $\text{cm}^{-1}$	吸收峰面积		
	20%	25%	30%
1 300~1 600	1.37	1.25	1.20
3 250~3 600	9.49	9.23	9.05

### 2.2.2 酚醛塑料含量对活性焦孔隙结构的影响

通过氮气吸附脱附法对活性焦孔隙结构进行测定,结果见表 5。酚醛塑料含量越小,活性焦比表面积越大,酚醛塑料质量分数为 20% 时,比表面积最大为  $262\ \text{m}^2/\text{g}$ ,微孔面积  $228\ \text{m}^2/\text{g}$ 。酚醛塑料质量分数增加,由于在  $800\ \text{C}$  下,无法完成酚醛塑料的活化,因此较多的酚醛分子嵌入活性焦形成的孔隙中,使比表面积减小。

表 5 酚醛塑料含量对活性焦孔隙参数的影响

Table 5 Effect of phenolic content on pore parameters of activated coke

酚醛塑料 质量分数/%	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	微孔面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	微孔容积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/ nm
20	262	228	0.118	22.88
25	255	220	0.100	26.35
30	240	195	0.108	23.58

## 2.3 活化温度对活性焦微观结构的影响

### 2.3.1 活化温度对活性焦表面官能团的影响

利用傅里叶红外光谱技术对活性焦表面官能团进行分析,探究活化温度对活性焦表面官能团形成的影响,结果如图 4 所示。活性焦碱性官能团主要是  $1\ 575\ \text{cm}^{-1}$  处对应的仲胺类 N—H 弯曲伸缩振动和  $3\ 421\ \text{cm}^{-1}$  处胺类 N—H 伸缩振动;酸性官能团主要是  $1\ 025\ \text{cm}^{-1}$  处醇类、酚类化合物的 C—O 伸缩区和  $2\ 312\ \text{cm}^{-1}$  为三键和累积双键伸缩振动; $776\ \text{cm}^{-1}$  为苯类 C—H 弯曲面; $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$  为甲基、亚甲基、次甲基伸缩振动区。由图 4 可以明显看出,活化温度由  $750\ \text{C}$  升至  $800\ \text{C}$  时,官能团吸收峰强度增加,表明活化温度升高,含氧官能团含量增加,有利于  $\text{SO}_2$  脱除。温度继续升高至  $850\ \text{C}$  时,活性焦官能团吸收峰强度降低,主要因为温度升高, $\text{CH}_2$  键桥断裂,

导致官能团内部分子网络结构被破坏而含量降低。

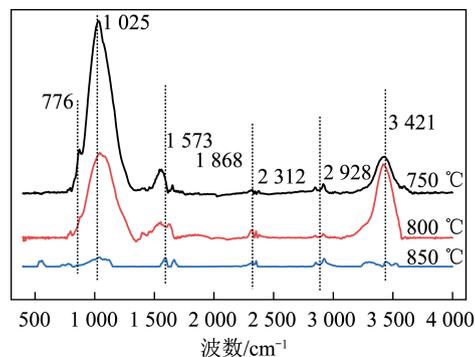


图 4 活化温度对活性焦表面官能团形成的影响

Fig.4 Effect of activation temperature on the formation of functional groups on activated coke surface

此外,通过高斯法对  $1\ 573\ \text{cm}^{-1}$  仲胺类中 N—H 和  $3\ 421\ \text{cm}^{-1}$  处胺类 N—H 官能团分峰拟合,半定量分析其含量,结果见表 6。活化温度升高,2 种波数范围内活性焦碱性官能团含量先增加后减小。活化温度为  $800\ \text{C}$  时,含氮类碱性官能团吸收峰面积最高,分别为 5.78 与 2.13。这是因为  $800\ \text{C}$  时,高温处理改变了活性焦表面的 C—C 及 C 与其他原子之间的连接方式,使芳香环不断压缩,侧链支链减少,表面酸性官能团随温度升高发生分解逐渐转化为稳定而不易分解的碱性官能团,导致碱性官能团增加,酸性官能团减少。活化温度为  $850\ \text{C}$  时,此温度下活化趋势更多表现为酚醛塑料活化,甲基、亚甲基类酸性官能团生成,与含氮类官能团反应,导致活性焦含氮类官能团含量减小。

表 6 活化温度对活性焦吸收峰面积的影响

Table 6 Effect of activation temperature on absorption peak area of activated coke

波数/ $\text{cm}^{-1}$	吸收峰面积		
	$750\ \text{C}$	$800\ \text{C}$	$850\ \text{C}$
1 300~1 600	1.59	2.13	0.14
3 250~3 600	3.35	5.78	0.40

### 2.3.2 活化温度对活性焦孔隙结构的影响

活性焦孔隙结构参数见表 7,活化温度升高,活性焦比表面积先增加后减小。活化温度为  $800\ \text{C}$  时,活性焦比表面积最高为  $262\ \text{m}^2/\text{g}$ ,微孔面积为  $228\ \text{m}^2/\text{g}$ 。活化过程主要表现为活化气体对炭化过程中形成的初始孔隙进行二次造孔。一方面,黏结剂生成的无定型碳堵塞炭化过程产生的孔隙,活化过程使堵塞消失;另一方面,炭化过程中挥发分与水挥发后, $\text{CO}_2$  分子与碳原子继续反应,产生新的孔隙。活化反应表现出吸热特性,温度升高促进活化反应的正向进行。因此,当活化温度升高至  $800\ \text{C}$

时,活性焦比表面积增加。温度继续增加,活化反应进一步加深,CO<sub>2</sub>与活性焦孔壁进一步反应,造成活性焦孔壁被消耗,部分微孔合并,成为中孔和大孔,中大孔形成后,会造成活化气体分子的集聚,累积增加到一定程度后,孔壁倒塌,导致活性焦比表面积降低,微孔面积降低。

表7 活化温度对活性焦孔隙结构参数的影响

Table 7 Effect of activation temperature on pore structure parameters of activated coke

温度/ ℃	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔容积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
750	255	191	0.098	22.58
800	262	228	0.118	22.88
850	206	174	0.087	29.16

## 2.4 活性焦脱硫性能分析

### 2.4.1 酚醛塑料含量对活性焦脱硫性能的影响

活性焦脱硫结果见表8,酚醛塑料含量增加,活性焦硫容降低,当酚醛塑料质量分数为20%时,活性焦样品硫容最大分别为9.88 mg/g,制得的所有活性焦硫容均高于工业生产活性焦硫容(6.45 mg/g)。一般认为活性焦对烟气中SO<sub>2</sub>的脱除可分为化学吸附和物理吸附2个过程。化学吸附主要是活性焦表面的活性位点起作用,活性位点为碱性官能团时,能够与呈酸性的SO<sub>2</sub>发生反应,实现SO<sub>2</sub>脱除<sup>[18-19]</sup>。由表4可知,随酚醛塑料含量增加,活性焦表面碱性含氮官能团含量降低,表面活性位减少,活性焦硫容降低。物理吸附多依赖于活性焦的多孔结构,SO<sub>2</sub>分子可转变为吸附态形式存在于活性焦微孔结构中<sup>[20-21]</sup>,由表5可知,酚醛塑料含量增加,活性焦微孔面积减小,不利于SO<sub>2</sub>的吸附,同时SO<sub>2</sub>在碳面上的静电和范德华相互作用减弱,因此造成活性焦硫容降低。

表8 酚醛塑料质量分数对活性焦硫容的影响

Table 8 Effect of mass fraction on active coke capacity

酚醛塑料质量分数/%	20	25	30
硫容/(mg·g <sup>-1</sup> )	9.88	8.06	7.65

### 2.4.2 活化温度对活性焦脱硫性能的影响

对3个不同活化温度下制得活性焦进行脱硫性能分析,活化温度对活性焦硫容的影响见表9,随活化温度升高,活性焦硫容由7.81 mg/g升至9.88 mg/g后降至6.66 mg/g,这主要是由于活化温度升高,活性焦含氮官能团含量先增加后减小(表6),微孔面积先增加后降低(表7)。含氮官能团中N原子上含有呈碱性孤对电子,对酸性SO<sub>2</sub>气体有极强的亲和

力,活性焦微孔为含氮官能团与SO<sub>2</sub>发生催化氧化反应提供了平台,进而生成硫酸。

表9 活化温度对活性焦硫容的影响

Table 9 Effect of activation temperature on capacity of activated coke

温度/℃	750	800	850
硫容/(mg·g <sup>-1</sup> )	7.81	9.88	6.66

## 3 结论

1) 酚醛塑料作为黏结剂制取活性焦的最佳工艺参数为:塑料掺混比例20%,活化温度800℃,制得的活性焦碱性官能团主要是含氮类官能团,比表面积达到262 m<sup>2</sup>/g,硫容9.88 mg/g。

2) 随酚醛塑料含量增加,活性焦表面碱性官能团含量降低,造成活性焦孔隙结构堵塞,塑料掺混比例30%时,比表面降至240 m<sup>2</sup>/g,进而导致活性焦硫容降低。

3) 随活化温度升高,活性焦碱性官能团含量先增加后减小,比表面积先升高后降低,800℃时性能最优。

## 参考文献(References):

- [1] 朱严. 循环流化床煤热解半焦制备脱硫用活性焦的实验研究[D]. 杭州:浙江大学, 2017.
- [2] 张开元, 龚得喜, 肖永丰. 煤基脱硫用活性焦及其制备方法: CN101485972 [P]. 2009-01-20.
- [3] 田斌, 徐亚运, 曾俊, 等. 以煤沥青为粘结剂制备柱状活性炭的工艺参数优化[J]. 广东化工, 2013, 40(16): 11-13. TIAN Bin, XU Yayun, ZENG Jun, et al. Process parameter optimization for preparation of columnar activated carbon using coal asphalt as binder [J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(16): 11-13.
- [4] JEANNE R M, ARINI T V. Fabrication and characterization of activated carbon from charcoal coconut shell Minahasa, Indonesia [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2018, 1028: 012033.
- [5] CONG H, YAO Z, MAEK O, et al. Co-combustion, co-densification, and pollutant emission characteristics of charcoal-based briquettes prepared using bio-tar as a binder [J]. Fuel, 2021, 287: 119512.
- [6] KIM G M, LISANDY K Y, ISWORO Y Y, et al. Investigation into the effects of ash-free coal binder and torrefied biomass addition on coke strength and reactivity [J]. Fuel, 2018, 212: 487-497.
- [7] LI Y, LI G, LU Y, et al. Denitrification performance of non-pitch coal-based activated coke by the introduction of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>x</sub>-M (FeO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub>) at low temperature [J]. Molecular Catalysis, 2018, 445: 21-28.
- [8] NGUYEN-THANH D, BANDOSZ T J. Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide

- [J]. Carbon, 2005, 43(2): 359-367.
- [9] 何平, 梅加化, 范益伟, 等. 废旧热固性保温塑料再生材料的制备与性能 [J]. 塑料, 2018, 47(6): 75-78.  
HE Ping, MEI Jiahua, FAN Yiwei, et al. Preparation and properties of recycled materials for waste thermosetting insulation plastics [J]. Plastics, 2018, 47(6): 75-78.
- [10] 袁天顺, 邹文俊, 彭进, 等. 环氧改性硅酚醛树脂的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11): 19-24.  
YUAN Tianshun, ZOU Wenjun, PENG Jin, et al. Preparation and properties of epoxy-modified silicone phenolic resin [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 19-24.
- [11] BRAUN D. Simple methods for identification of plastics [M]. Fifth Edition. Cincinnati: Hanser Publications, 2013.
- [12] 宋燕, 凌立成, 李开喜, 等. 粘结剂添加量及后处理条件对成型活性焦甲烷吸附性能的影响 [J]. 新型炭材料, 2000, 15(2): 6-10.  
SONG Yan, LING Licheng, LI Kaixi, et al. Effect of binder addition amount and post-treatment conditions on adsorption performance of molded active pyromethane [J]. New Carbon Materials, 2000, 15(2): 6-10.
- [13] 王艳莉, 刘振宇. 粘结剂对蜂窝状  $V_2O_5/ACH$  同时脱硫脱硝活性的影响 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(4): 701-706.  
WANG Yanli, LIU Zhenyu. Effect of binder on simultaneous desulfurization and denitrification activity of honeycomb  $V_2O_5/ACH$  [J]. Journal of Process Engineering, 2009, 9(4): 701-706.
- [14] 曲智斌, 孙飞, 皮信信, 等. 碳材料对燃煤烟气硫脱除及资源化研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2020, 26(1): 151-163.  
QU Zhibin, SUN Fei, PI Xinxin, et al. Research progress on sulfur removal and resource utilization of coal-fired flue gas by carbon materials [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 151-163.
- [15] 邵晶, 刘海玉, 乔晓磊, 等. 微波放电对改性活性焦及同时脱硫脱硝的影响 [J]. 炭素技术, 2020, 39(2): 48-53.  
SHAO Jing, LIU Haiyu, QIAO Xiaolei, et al. Effect of microwave discharge on modified active coke and simultaneous desulfurization and denitrification [J]. Carbon Technology, 2020, 39(2): 48-53.
- [16] XIONG Z, SYED-HASSAN S A, XU J, et al. Evolution of coke structures during the pyrolysis of bio-oil at various temperatures and heating rates [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 134: 336-342.
- [17] KMITA A, BENKO A, ROCZNIAK A, et al. Pyrolysis of organic ester cured alkaline phenolic resin: Identification of products [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 129: 6-12.
- [18] 檀素霞, 王同华, 谭瑞淀, 等. 微波加热技术在多孔炭处理中的应用 [J]. 炭素技术, 2006, 25(4): 35-39.  
TAN Suxia, WANG Tonghua, TAN Ruidian, et al. Application of microwave heating technology in porous carbon treatment [J]. Carbon Technology, 2006, 25(4): 35-39.
- [19] 张芸, 兰新哲, 宋永辉. 活性半焦(兰炭)烟气脱硫的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 65-69.  
ZHANG Yun, LAN Xinzhe, SONG Yonghui. Research progress on desulfurization of active hemicoke (lan charcoal) flue gas [J]. Clean Coal Technology, 2008, 14(1): 65-69.
- [20] LI Y, LIN Y, WANG B, et al. Carbon consumption of activated coke in the thermal regeneration process for flue gas desulfurization and denitrification [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 228: 1391-1400.
- [21] 李兰廷. 活性焦脱硫脱硝的机理研究—烟气组成的影响 [J]. 煤炭学报, 2010, 35(S1): 185-186.  
LI Lanting. Study on the mechanism of active coke desulfurization and denitrification—influence of flue gas composition [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(S1): 185-186.