

# 化学改性对半焦吸附性能影响

李 军

(榆林神华能源有限责任公司, 陕西 榆林 719000)

**摘要:**半焦具有固定碳含量高、反应性好、孔隙发达等特点,是一种良好的吸附剂,其表面含有大量含氧官能团,易被修饰,通常用作吸附剂或催化剂,经过改性的半焦可以产生更多的孔隙,具有更好的吸附能力。为了研究化学改性对半焦吸附性能的影响,以神木气体热载体立式热解炉生产的半焦为原料,采用酸、碱等不同改性处理方式对其进行改性。通过 FTIR、SEM、氮气吸附等方法研究了酸、碱对半焦的孔结构、形貌、比表面积以及脱灰率和吸附性能的影响。结果表明:半焦经过处理后灰分降低,酸碱联合处理脱灰率高达 89.5%。酸改性后的半焦其羧酸、酚类等表面酸性含氧基团的数目增加,比表面积、孔容、孔径以及对亚甲基蓝和碘值的吸附量均有所降低。而碱改性后的半焦比表面积、孔容、孔径以及对亚甲基蓝和碘值的吸附量均增加,表面微孔数量增多,微孔比表面积和微孔孔容分别为  $0.0097 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $35.5194 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,对亚甲基蓝和碘值的吸附量为  $1.05$ 、 $714.11 \text{ mg/g}$ ,表现出良好的吸附性能。不同改性处理条件下,半焦吸附性能的高低分别为:碱处理半焦>原半焦>酸碱联合处理半焦>酸处理半焦。

**关键词:**半焦;酸改性;碱改性;孔结构;吸附性能

中图分类号:TQ531

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)05-0152-05

## Effect of chemical modification on adsorption performance of semi-coke

LI Jun

(Yulin Shenhua Energy Co., Ltd., Yulin 719000, China)

**Abstract:** Semi-coke is a good adsorbent because of its high fixed carbon content, good reactivity and developed pores. Its surface contains a large number of oxygen functional groups, which is easily modified, often used as an adsorbent or catalyst. More pores and better adsorption capacity can be produced by the modified char. In order to study the influence of chemical modification on the adsorption property of semi-coke, the semi-coke produced by Shenmu gas heat carrier vertical pyrolysis furnace was used as raw material and modified by different modification methods such as acid and alkali. The effects of acid and alkali on the pore structure, morphology, specific surface area, deashing rate and adsorption property of semi-coke were studied by FTIR, SEM and nitrogen adsorption methods. The results show that the ash content of semi-coke is reduced after treatment, and the deashing rate of acid-base combined treatment is up to 89.5%. After acid modification, the number of surface acid oxygen-containing groups such as carboxylic acid and phenolic increase, and the specific surface area, pore volume, pore size and adsorption capacity of methylene blue and iodine value decrease. After alkali modification, the specific surface area, pore volume, pore size and adsorption capacity of methylene blue and iodine value increase, and the number of micropores on the surface increase. The specific surface area and pore volume of micropores are  $0.0097 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $35.5194 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectively. The adsorption capacities of methylene blue and iodine are  $1.05 \text{ mg/g}$  and  $714.11 \text{ mg/g}$ , showing good adsorption performance. Under different treatment conditions, the adsorption performance of semi-coke is as follows: alkali treatment semi-coke > primary treatment semi-coke > acid-base combined treatment semi-coke > acid treatment semi-coke.

**Key words:** semi-coke; acid modification; alkali modification; pore structure; adsorption performance

## 0 引 言

半焦是一种廉价的煤热解产物,具有固定碳含

量高、反应性好、孔隙发达等特点,是一种良好的吸附剂<sup>[1]</sup>。半焦表面含有大量含氧官能团,易被修饰,常用作吸附剂或催化剂。半焦经过改性后可以

收稿日期:2021-06-10;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.21061003

作者简介:李 军(1986—),男,陕西神木人,工程师,从事选煤厂管理工作。E-mail:563357848@qq.com

引用格式:李军.化学改性对半焦吸附性能影响[J].洁净煤技术,2021,27(5):152-156.

LI Jun. Effect of chemical modification on adsorption performance of semi-coke[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(5): 152-156.



移动阅读

产生更多的孔隙和更好的吸附能力。半焦的改性活化方法包括物理活化和化学活化。物理活化以氧化性气体为改性剂,在高温下对含碳原料进行改性,分为水蒸气活化<sup>[2]</sup>、二氧化碳活化<sup>[3]</sup>和氧气改性活化<sup>[4]</sup>等方法。化学活化是将一些化学药品混入或浸渍半焦中,在一定温度下活化,以此对半焦表面进行改性<sup>[5]</sup>。化学改性分为酸改性和碱改性。

半焦经过酸改性,表面会增加许多含氧基团和含氮基团,而经碱改性后的半焦具有丰富的孔隙结构,吸附能力很强。半焦改性后,具有较高的比表面积、孔隙率和吸附性能<sup>[6]</sup>。RUBIO等<sup>[7-8]</sup>在700℃利用水蒸气活化法,将煤低温热解固相产物半焦活化,制备了改性半焦脱硫吸附剂。杨永贵<sup>[9]</sup>利用不同化学活化方法对半焦进行改性,得出原半焦对焦化废水的去除率为38.72%,而用HNO<sub>3</sub>和KOH改性后的半焦对焦化废水的去除率达到54.36%和53.28%。WANG等<sup>[10]</sup>用H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>作为改性剂处理半焦进行改性处理,并采用微波加热法制备出BET比表面积989.60 m<sup>2</sup>/g,孔容0.74 cm<sup>3</sup>/g,孔径3.009 nm的改性半焦,其中微孔体积占62.44%。亚甲基蓝单分子层吸附量为98 mg/g。GAO等<sup>[11]</sup>用NaOH活化法制备了一种改性半焦,并考察了半焦对苯酚吸附的影响,结果表明,随着苯酚初始浓度、活性半焦投加量和接触时间的增加,吸附在60 min内达到平衡,经过氢氧化钠改性的半焦样品基本为大孔,其BET比表面积为354.21 m<sup>2</sup>/g。WU等<sup>[12]</sup>用KOH对半焦进行活化改性,改性后的半焦具有较高微孔性质,其对SO<sub>2</sub>的吸附速率常数为0.002 7~0.003 8 s<sup>-1</sup>,吸附键能为45.17和52.00 kJ/mol。杨晓霞和罗东谋<sup>[13]</sup>利用水蒸气活化处理和碱处理相结合的方法对半焦进行改性,得出改性半焦对苯酚的平衡吸附量为23.69 mg/g。

半焦通过活化处理其比表面积及孔隙率发生明显变化,采用化学活化法对半焦进行改性,用时较少、矿物质含量低、得率高。以KOH碱活化半焦最普遍,以NaOH以及酸碱联合改性的研究较少,且NaOH和HNO<sub>3</sub>具有低剂量、廉价、对环境相对友好等优点。因此,笔者利用硝酸和NaOH活化制备活性半焦,通过傅里叶红外光谱、扫描电镜、氮气吸附等方法评价酸活化、碱活化以及酸碱联合活化后半焦的孔结构、形貌、比表面积以及脱灰率和吸附性能,以期对半焦的研究和利用提供基础数据和理论指导。

## 1 试 验

### 1.1 主要原料与仪器

半焦原料取自陕西煤业化工集团神木能源发展有限公司;硝酸(分析纯),北京市化学试剂公司;NaOH(分析纯),北京市化学试剂公司;碘(分析纯),北京市化学试剂公司;亚甲基蓝指示剂(分析纯),汕头市西陇化工厂。

圆盘粉碎机(MZ/GJ);恒温干燥箱(DHG-9070A),北京电炉厂;超声波清洗器(KQ5200B),昆山市超声仪器有限公司;磁力搅拌器(79-1),上海司乐仪器有限公司;分析天平(AL204),梅特勒仪器有限公司。

### 1.2 样品制备

利用实验室圆盘粉碎机破碎神木立式炉气体热载体热解半焦(粒度大于6 mm)粉碎,研磨至全部通过0.2 mm筛,缩分后留取部分作为试样。缩取2份分别研磨,全部通过0.075 mm筛子,密封保存。

半焦吸附试验。根据GB/T 12496.10—1999《木质活性炭试验方法 亚甲基蓝吸附值的测定》和GB/T 12496.8—2015《木质活性炭试验方法 碘吸附值的测定》进行。

酸处理试验。配置浓度55%硝酸溶液,与粒级<0.075 mm半焦按体积比5:2混合于烧瓶中,在水浴加热85℃下,回流2 h后,冷凝至室温,加蒸馏水洗至中性,抽滤,干燥备用。

碱处理试验。配置浓度20%的NaOH溶液,与粒级<0.075 mm半焦按体积比为5:2混合于烧瓶中,水浴加热95℃下,回流2 h后,冷凝至室温,蒸馏水洗至中性,抽滤,干燥备用。

酸碱联合处理试验。在酸除灰作用后,叠加碱除灰,步骤同上。将半焦及处理后的半焦直接从室温到95℃烘干2 h后利用分析天平测定其质量随时间的变化情况。

### 1.3 测试与表征

采用60 SXR傅里叶变换红外光谱仪进行官能团表征,分辨率为1 cm<sup>-1</sup>,光谱范围为4 000~500 cm<sup>-1</sup>,样品与溴化钾比例为1:100;用Bruker AXS D8-FOCUS型X射线粉晶衍射仪鉴定样品的物相,Cu靶,Ni滤波,扫描速率为0.05(°)/s,工作电压为40 kV,工作电流为40 mA。采用ASAP2020型比表面积-孔径分析仪测定,高纯氮气为吸附气体,比表面测试范围:0.000 5 m<sup>2</sup>/g~∞,孔径0.35~500 nm;孔体积测试范围:0.000 1 g/cm<sup>3</sup>~∞。半焦表面形态分析在SM-6460 LV型扫描电镜上进行,加速电压为15 kV。将样品由低倍向高倍进行观察,分析半焦改性前后形貌的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 半焦的工业及元素分析

半焦原料的工业及元素分析结果见表1。由表

表1 半焦的工业与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of semi-coke

工业分析/%				元素分析/%				
$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{daf}$	$FC_{ad}$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$O_{daf}$	$S_{1,daf}$
2.68	13.24	12.24	73.79	92.85	2.34	0.64	3.87	0.49

### 2.2 半焦改性处理前后表征

#### 2.2.1 X-射线衍射

半焦处理前后的XRD分析如图1所示,可知 $2\theta = 26.6^\circ$ 、 $29.4^\circ$ 、 $35.9^\circ$ 、 $39.4^\circ$ 处出现较明显的特征衍射峰,与 $SiO_2$ 衍射峰位置吻合。经酸碱改性后的半焦其主要衍射峰与原半焦相比明显减弱,其中酸碱联合处理后其衍射峰最弱,这是由于活化过程中,酸碱与大部分高岭石、伊利石等灰分反应生成盐,降低了半焦灰分<sup>[14]</sup>。

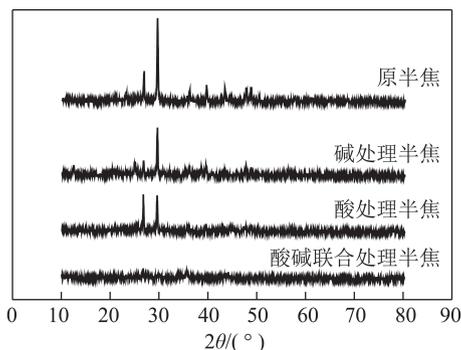


图1 半焦处理前后的XRD分析

Fig.1 XRD Spectrum of semicoke before and after activation

#### 2.2.2 傅里叶红外光谱

半焦处理前后的红外光谱如图2所示,可知不同改性条件下半焦的红外图谱有相似变化,  $3425\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了强度较大、峰形较宽的吸收峰,反映半焦样品表面可能同时存在表面醇、羧酸和酚类化学官能团。 $2818\text{ cm}^{-1}$ 附近较弱的吸收峰说明碳骨架上饱和链烃上的非炭成分较少。 $1595\text{ cm}^{-1}$ 为碱性官能团 $C=O$ 的伸缩振动区, $343\text{ cm}^{-1}$ 附近处为 $NO_2$ 对称伸缩振动区,酸改性半焦这2处峰值最大,说明半焦经酸处理后,增加了碱性和酸性官能团,因此硝酸改性半焦主要增加了羧酸、酚类等表面酸性含氧基团。NaOH改性可与半焦表面的酸性官能团反应,又由于比表面积增加,使半焦表面碱性官能团增加。半焦表面各种含氧官能团对半焦的吸附性能和催化作用影响很大。

1可知,原料半焦的 $A_{ad}$ 为13.24%,灰分偏高直接利用的途径受限。半焦的 $A_{ad}$ 为13.24%, $FC_{ad}$ 和 $C_{daf}$ 含量分别达到73.79%和92.85%,适合进一步制备煤基炭材料。

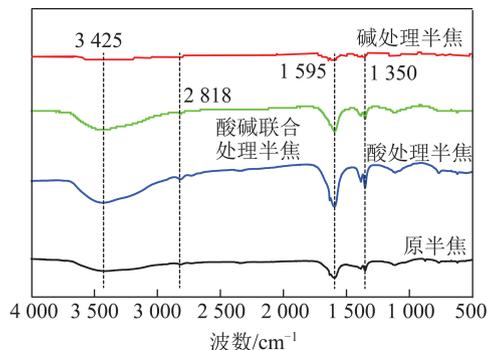


图2 半焦处理前后的红外光谱

Fig.2 FTIR Spectrum of semicoke before and after activation

#### 2.2.3 扫描电镜

半焦处理前后的扫描电镜图如图3所示,可知原半焦大孔清晰可见,接近椭圆形,孔隙结构非常发达,呈不规则多孔结构,并黏附有少许碎屑体。而碱处理后,半焦表面的碎屑附着物明显增多,大孔结构难以分辨,表面十分粗糙,整体结构较疏松。酸处理后,半焦表面几乎无附着物,仅有少量空隙存在。

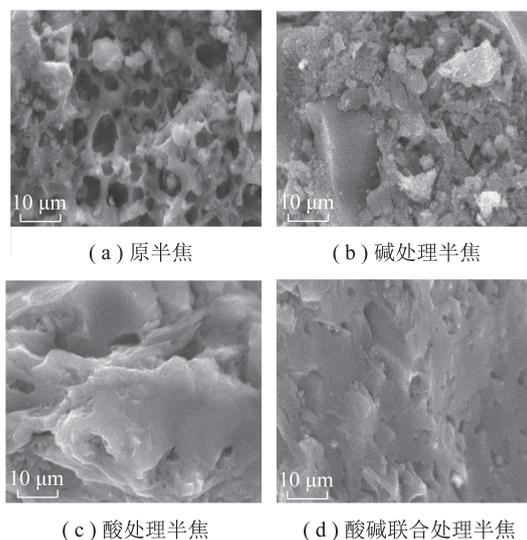


图3 半焦处理前后的扫描电镜图

Fig.3 SEM of semicoke before and after activation

### 2.3 化学改性对半焦脱灰率的影响

测定半焦不同处理方式及处理前后的灰分,并

计算脱灰率,结果见表2。可知酸碱联合处理对于半焦除灰效率较好,脱灰率接近90%。这是由于酸中 $H^+$ 和碱中 $OH^-$ 与暴露在煤颗粒表面和孔隙内的矿物质以及其他无机化合物反应,使半焦中高岭石、伊利石等矿物化合物溶解,达到脱灰效果<sup>[15-16]</sup>。

表2 半焦处理前后的脱灰率

Table 2 Deash rate ofsemicoke before and after activation

处理方式	HNO <sub>3</sub>	NaOH	HNO <sub>3</sub> /NaOH 联合
脱灰率/%	85.9	84.1	89.5

## 2.4 化学改性对半焦比表面及孔结构的影响

半焦处理前后比表面积、孔容及孔径见表3,可知半焦经过酸处理后,比表面积、孔容、孔径都比原

表3 半焦处理前后比表面积、孔容及孔径

Table 3 Specific surface area, pore volume and pore size of semicoke before and after activation

样品	平均比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm	中孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	中孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
原半焦	26.73	0.030 6	8.198	0.027 4	6.357 8	0.002 6	19.579 3
酸处理半焦	13.17	0.011 3	6.716	0.007 9	4.427 6	0.001 2	8.196 3
碱处理半焦	45.06	0.046 1	6.702	0.031 5	8.684 2	0.009 7	35.519 4
酸碱联合处理半焦	22.47	0.025 6	6.698	0.019 3	5.143 2	0.002 0	16.875 9

半焦改性前后的孔径分布如图4所示,可知与原半焦相比,碱处理后的半焦微孔和中孔数量均增加,其微孔孔容和比表面积分别为0.009 7 cm<sup>3</sup>/g和35.519 4 m<sup>2</sup>/g,这说明半焦经NaOH碱改性后,产生了新的微孔,主要由于NaOH使得原料半焦中无机化合物脱除。而经硝酸改性过的半焦,其微孔、介孔孔容和比表面积最低,分别为0.001 2 cm<sup>3</sup>/g和8.196 3 m<sup>2</sup>/g,这是由于硝酸的强氧化性,加剧了半焦腐蚀,导致半焦内部大量大、中等孔隙塌陷,部分孔隙被堵塞,降低了半焦的表面特异性。

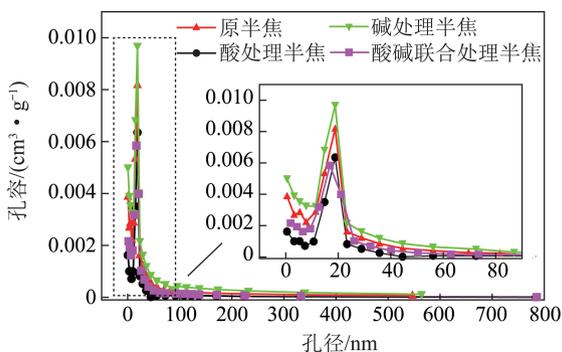


图4 半焦处理前后孔径分布

Fig.4 Poresize distribution of semicoke before and after activation

## 2.5 化学改性对半焦吸附性能的影响

半焦处理前后对亚甲基蓝和碘的吸附值见表4,可知经过化学处理后,半焦的吸附性发生变化。对亚甲基蓝和碘的吸附都呈现相同规律。即酸处理

半焦小。半焦经过碱处理后仅孔径减小,而比表面积和孔容都比原半焦大,这是由于硝酸属于强氧化性酸,在脱除半焦中部分矿物质时采取了水浴加热,温度不断升高,硝酸显示出强烈的氧化作用,半焦表面甚至内部有机质氧化严重,致使半焦内微孔塌陷,比表面积减小,微孔个数减少,孔径减小<sup>[17-18]</sup>。半焦经过碱处理后,导致无机矿物颗粒的浸出,产生了较多微孔,大孔数量减少,平均孔径减小,总表面积比原煤大得多,可能由于半焦中的小分子与NaOH反应后被冲洗掉,形成额外的微孔,且有机和无机矿物与 $OH^-$ 发生反应,导致孔隙坍塌,微孔数量逐渐增加,比表面积随之增加<sup>[19]</sup>。

后半焦吸附量减小,碱处理后半焦吸附量增加,这是由于硝酸的强氧化性,使半焦腐蚀严重,微孔骨架受损,活性炭中塌陷的碳和硝酸氧化产生的含氧官能团堵塞半焦中的孔,使吸附性能下降。碱改性后的半焦的碘值和亚甲基蓝值均有所提高,改善了半焦的孔结构。酸碱联合处理半焦的吸附量稍有下降。但酸、碱单独处理后,半焦末对碘值吸附量变化都超过了50%,而对亚甲基蓝的吸附量变化幅度较小,这是由于酸碱改性前后半焦中微孔变化较大,中孔变化较小,但亚甲基蓝值主要测中孔,所以对于亚甲基蓝的吸附变化不大。

表4 半焦处理前后对亚甲基蓝和碘的吸附值

Table 4 Adsorption value of methylene blue and iodine of semicoke before and after activation

样品类型	亚甲基蓝吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	碘值/(mg·g <sup>-1</sup> )
原半焦	0.96	330.31
酸处理半焦	0.78	158.98
碱处理半焦	1.05	714.11
联合处理半焦	0.84	298.53

半焦处理前后的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线如图5所示。可知在低于0.4的低相对压力( $P/P_0$ )下,吸附量相对较小,由于半焦中中孔和微孔产生了毛细凝聚的迹象,在较高相对压力区域0.4~1.0,吸附量明显增加。半焦的吸脱附N<sub>2</sub>量逐渐增加,其中碱处理后的吸附量最大,效果最好,这是由于碱改性后半焦

表现出较高的比表面积和孔容。由于比表面积不同,造成不同处理后的半焦对  $N_2$  等温吸附曲线的差异,原半焦的吸附量比碱处理后半焦的吸附量小,比酸处理后半焦的吸附量大。 $N_2$  等温吸附试验结果与上述的比表面积及孔结构分析结果一致。

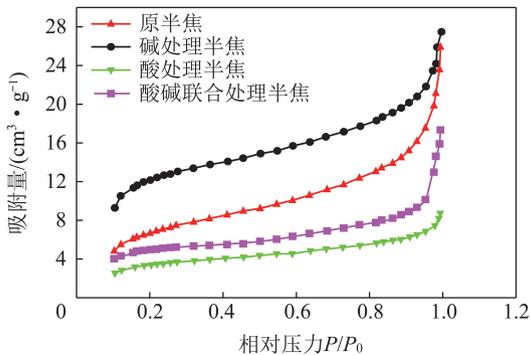


图5 半焦处理前后的等温吸附曲线

Fig.5 Isothermal adsorption curve of semicoke before and after activation

### 3 结 论

1) 酸碱处理活化过程中,酸碱能与大部分高岭石、伊利石等灰分反应生成盐,降低了半焦灰分。硝酸改性半焦后主要提高了羧酸、酚类等表面酸性含氧基团的数目。NaOH 改性可与半焦表面的酸性官能团发生反应,使得半焦表面的碱性官能团增加。

2) 由于酸中  $H^+$  和碱中  $OH^-$  与暴露在煤颗粒表面和孔隙内的矿物质及其他无机化合物反应,使得半焦中矿物化合物溶解,脱灰效果较好,其中酸碱联合处理对于半焦除灰效率最好,脱灰率接近 90%。

3) 半焦经过不同化学处理后,吸附性能发生变化。酸脱灰处理使半焦比表面积、孔容、孔径减少,吸附性能减弱。碱处理后半焦孔容增大、孔径较小,比表面积增大,为  $45.06 \text{ m}^2/\text{g}$ ,且表现出较好吸附性能,其对亚甲基蓝和碘值吸附量分别为  $1.05$  和  $714.11 \text{ mg/g}$ 。从半焦等温吸附曲线与比表面积测定数据可知,半焦吸附性能与其比表面积成正相关性。

### 参考文献 (References):

[1] 赵世永,刘美美,徐婕,等.神府煤热解前后矿物质变化的研究[J].煤炭技术,2016,35(3):278-280.  
ZHAO Shiyong, LIU Meimei, XU Jie, et al. Study on mineral changes before and after pyrolysis of Shenfu coal [J]. Coal Technology, 2016, 35(3): 278-280.

[2] 胡志杰,李淳.水蒸汽活化法制备稻壳活性炭的研究[J].生物质化学工程,2007,41(5):21-24.  
HU Zhijie, LI Chun. Preparation of activated carbon from rice husk by steam activation [J]. Biomass Chemical Engineering, 2007, 41(5): 21-24.

[3] 郝博.核桃壳废弃物流态化物理活化法制备活性炭的研究[D].天津:天津科技大学,2014:18-50.

[4] 孙康.果壳活性炭孔结构定向调控及应用研究[D].北京:中国林业科学研究院,2012:20-80.

[5] 窦冠雄.改性半焦脱硫脱硝机理研究[D].唐山:华北理工大学,2017:2-8.

[6] 翟祥.煤热解半焦的改性及其吸附性能的研究[D].延安:延安大学,2016:1-5.

[7] RUBIOB, IZQUIERDO M T, MASTRAI A M. Influence of low-rank coal char properties on their  $SO_2$  removal capacity from flue gases. 2: Activated chars [J]. Carbon, 1998, 36(3): 263-268.

[8] RUBIOB, IZQUIERDO M T. Influence of low-rank coal char properties on their  $SO_2$  removal capacity from flue gases. 1: Non-activated chars [J]. Carbon, 1997, 35(7): 1005-1011.

[9] 杨勇贵.活化半焦吸附处理焦化废水性能研究[D].太原:太原理工大学,2013:20-50.

[10] WANG X W, PENG J H, DUAN X H, et al. Preparation of modified semi-coke by microwave heating and adsorption kinetics of methylene blue [J]. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 2013, 47(2): 110-125.

[11] GAO X, XIANG Z, WANG Z, et al. Effective adsorption of phenol from aqueous solutions on activated semi-coke [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, 102(12): 142-150.

[12] WU M, SHI L, MI J. Preparation and desulfurization kinetics of activated carbons from semi-coke of coal liquefaction residual [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 129: 1593-1603.

[13] 杨晓霞,罗东谋.改性半焦对苯酚吸附性能的研究[J].精细石油化工,2017,34(1):47-50.  
YANG Xiaoxia, LUO Dongmou. Study on the adsorption performance of phenol by modified semi-coke [J]. Fine Petrochemical Industry, 2017, 34(1): 47-50.

[14] JIANG X, LAN X Z, SONG Y H, et al. Adsorption of COD in coking wastewater on nitric acid-modified blue coke activated carbon [J]. Journal of Chemistry, 2019, 54(6): 11-14.

[15] SEIDELI A, ZIMMELS Y. Mechanism and kinetics of aluminum and iron leaching from coal fly ash by sulfuric acid [J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(4): 3835-3852.

[16] GAO L, WEN H, TIAN Q, et al. Influence of surface modification by sulfuric acid on coking coal's adsorption of coking wastewater [J]. Water Science & Technology, 2017, 76(3): 555-565.

[17] DURAL M U, CAVAS L, PAPAGEORGIOU S K, et al. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica. Kinetics and equilibrium studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(1): 77-85.

[18] SONG L L, FENG L, LIU J T, et al. Effect of alkali treatment on the pore structure of lignite [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41(6): 629-634.

[19] LI S L, GAO L H, WEN H, et al. Modification and application of coking coal by alkali pretreatment in wastewater adsorption [J]. Separation Science and Technology, 2017, 52(16): 2532-2539.