

煤炭加工与利用

# 炼焦煤成焦机理再认识：“衍构成焦机理”的提出

崔贝贝<sup>1,2</sup>, 王美君<sup>1,2</sup>, 常丽萍<sup>1,2</sup>, 谢克昌<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西太原 030024; 2. 太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室, 山西太原 030024)

**摘要:**深度认识煤质特性、探究炼焦煤成焦机理是开发精细化配煤炼焦技术的关键。传统成焦机理仅宏观地解释了炼焦煤炭化过程中的塑性和黏结现象, 缺乏对煤转变为焦炭所涉及的化学反应的深层次认识。基于此, 从分子水平阐述了炼焦煤成焦特性的演化机制并提出了“衍构成焦机理”, 其核心观点是: 煤的焦化本质是煤分子在温度作用下发生的一系列化学反应; 成焦过程中的一切宏观特性都取决于煤基体的瞬态空间结构, 即“结构决定性质”; 炼焦过程中传热传质条件的动态变化将影响煤的热转化行为进而影响成焦特性和焦炭质量, 即“环境影响行为”。基于煤分子结构特性及热解过程中共价键的断裂和重建规律, 重点分析了炼焦煤的流动性、膨胀性及其演化机制, 探究了煤分子空间结构重排与焦炭强度的内在联系。流动性源于煤中弱共价键的断裂, 终于芳香碎片的交联缩聚。在流动过程中, 煤热解碎片以分子链段的形式向孔穴相继跃迁并封闭孔隙, 形成了包含塑性层和部分煤层及半焦层的低透气带, 限制了挥发分的释放从而产生了膨胀压力; 同时, 碳基质结构发生重排, 取向性增加,  $sp^2$  杂化和  $sp^3$  杂化形式的碳原子的空间排布方式决定了焦炭的强度。加热速率的合理调控将明显改善焦炭强度并实现焦化过程节能降耗。“衍构成焦机理”是对传统煤成焦机理的补充和延伸, 以期为现代煤焦化工业精细化发展提供理论指导和技术支撑。

**关键词:**成焦机理; 分子结构转变; 成焦特性; 传热传质条件; 焦炭质量

中图分类号:TQ520 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2024)06-2826-14

## A renew cognition of coking mechanism: Proposing the “Structure Derivation Coking Mechanism”

CUI Beibei<sup>1,2</sup>, WANG Meijun<sup>1,2</sup>, CHANG Liping<sup>1,2</sup>, XIE Kechang<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Understanding the coal properties and investigating the coking mechanism is essential to develop fine coal blending coking technology. The traditional coking mechanism explains the phenomenon of thermoplastic and caking properties in the absence of a substantial understanding of chemical reactions during coking process. The evolution of coking properties is recognized at a molecule level and the “Structure Derivation Coking Mechanism” is proposed. A series of chemical reactions occur during coal coking. The macroscopic characteristics depend on the transient spatial structure of

收稿日期: 2023-04-04 修回日期: 2023-05-22 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0432

基金项目: 国家自然科学基金联合重点资助项目(U1910201); 国家自然科学基金面上资助项目(22278295); 山西省重点研发计划资助项目(202102090301002)

作者简介: 崔贝贝(1997—), 男, 山西左权人, 博士研究生。E-mail: muciweinian@163.com

通讯作者: 王美君(1985—), 男, 内蒙古清水河人, 教授, 博士生导师。E-mail: wangmeijun@tyut.edu.cn

引用格式: 崔贝贝, 王美君, 常丽萍, 等. 炼焦煤成焦机理再认识: “衍构成焦机理”的提出[J]. 煤炭学报, 2024, 49(6): 2826-2839.

CUI Beibei, WANG Meijun, CHANG Liping, et al. A renew cognition of coking mechanism: Proposing the “Structure Derivation Coking Mechanism” [J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(6): 2826-2839.



移动阅读

the coal matrix, that is, “the properties are determined by structure”. The regulation of heat and mass transfer conditions shows a significant influence on the coal thermal conversion and affects the coking properties and coke performances, that is “environment affects behavior”. The evolution of fluidity and swelling during coking is analyzed and the correlation between coal structural transformation and coke strength is revealed based on the coal structural properties and cleavage and reconstruction of covalent bonds. The breakage of covalent bonds with weak dissociation energy contributes to the development of fluidity while the coal matrix re-solidification is related to the cross-linking and condensation reactions. The coal pyrolysis fragments in the form of molecular chain segments migrate to the pores across the fluidity range, which contributes to the formation of a low permeability zone containing a plastic layer, coal layer and semi-coke layer. Also, the swelling pressure generates because of the restriction of volatiles’ release in the range of low permeability zone. In addition, the rearranged reaction of the carbon matrix occurs, which increases the orientation and order degree of the semi-coke microcrystalline structure. The coke strength is related to the spatial arrangement of  $sp^2$  and  $sp^3$  carbon atoms. The scientific regulation of heating rate presents a significant superiority in improving the coke strength and realizing energy conservation during the coking process. As a supplement and extension to the traditional coking mechanism, the “Structure Derivation Coking Mechanism” contributes to the theoretical guidance and technical support for the fine development of coal coking industry.

**Key words:** coking mechanism; coal structure transformation; coking property; heat and mass transfer; coke quality

为实现“双碳”战略目标,高能耗、高污染物排放的煤焦化生产受到了严格限制。基于我国现行钢铁冶炼工艺特点,长流程高炉冶炼占主导地位,在较长时间内仍将对焦炭保持一定的需求量。因此,焦化行业面临的生态需求和下游钢铁的产业需求之间的矛盾是制约焦化产业转型发展的根本。焦化企业为确保高质量焦炭的稳定供应并满足超低排放要求,通过增加优质炼焦煤的用量保证焦炭质量的同时,还需投入大量人力和财力到污染物治理方面,使得企业生产成本大幅度提高。经济效益是焦化企业生存之本,也是企业实现高质量发展的原动力。煤焦化作为传统煤化工项目,工艺流程和产业路线相对固定,配煤成本占企业生产成本85%以上。通过技术创新优化配煤结构是焦化企业实现降本增效的重要途径。近年来,焦化企业为了降低配煤成本,通过不断实践,基于不同地域资源特征,形成了诸多独具特色的配煤结构,将炼焦用煤从过去传统意义上的“气、肥、焦、瘦”几乎扩展到了全煤种炼焦(除褐煤外)<sup>[1-3]</sup>。随着焦化企业的非炼焦煤配煤炼焦、煤预热炼焦等炼焦新技术的不断实践,重新认识炼焦煤成焦机理,科学地指导精细化配煤炼焦生产至关重要。

纵观过去的传统成焦机理(溶剂抽提理论<sup>[4-5]</sup>、物理黏结理论<sup>[6]</sup>、塑性成焦机理<sup>[7-8]</sup>、中间相成焦机理<sup>[9]</sup>和传氢机理<sup>[10-11]</sup>),从不同角度解释了炼焦煤炭化过程发生的现象,为炼焦学奠定了一定的理论基础,但均属于应用型理论假说,具有宏观性和模糊性,缺乏对煤成焦过程本质的认识。煤焦化过程本质是煤分子受热发生的复杂化学反应,一切宏观层面的成焦特性

都由煤分子的瞬态空间结构所决定。由于煤分子结构无法精确解析,限制了人们从分子水平认识炼焦煤成焦机理。研究已证实煤中仅包含十几种共价键,并且其断裂和重建行为是煤热解反应的主要驱动力<sup>[12]</sup>。因此,煤中共价键的种类、含量及其断键-成键行为是理解煤分子结构特性并解析其热转化行为的切入点。基于炼焦煤炭化过程中空间结构的转变及热解产物的分布特征,有望从分子层面认识煤基体流动、膨胀、半焦收缩、裂纹和孔隙发展等多种成焦特性的协同演化机制。

笔者将阐明传统炼焦煤成焦机理的发展历程及其局限性;提出基于煤分子结构转变的“衍构成焦机理”的核心观点和研究方向,并应用该理论揭示炼焦煤成焦特性的演化机制,以期补充和延伸炼焦煤成焦理论,为精细化配煤炼焦提供科学指导。

## 1 传统成焦机理的起源和发展

### 1.1 溶剂抽提理论和物理黏结理论

煤化学作为一门应用型学科,通过实践应用过程发现炼焦煤能够黏结成焦,早期研究者认为是煤中存在起到黏结作用的特定组分。为充分认识煤中黏结组分的化学组成,CLARK等<sup>[4]</sup>将吡啶和氯仿对煤抽提后的产物分为 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 组分,并认为 $\gamma$ 组分是煤中的黏结组分。OUCHI等<sup>[5]</sup>的研究也证实吡啶和苯可溶物能够增强煤在热解过程中的黏结性。在此基础上,广大学者对黏结组分的作用方式进行了研究:发现沥青熔融和不熔成分在煤中分散及溶解能够形成均一的流动物质。黏结是软化了的煤粒与分布在其中的胶

质体相互作用而结合的过程。煤颗粒在空间分布、填充程度、颗粒大小和表面性质均显著影响炼焦过程煤颗粒的表面黏附。物理黏结理论认为成焦过程是煤中固有黏结组分和不黏组分发生的物理黏结现象。

## 1.2 塑性成焦机理

随着科学的研究发展,人们认识到:在温度作用下,某些煤具有软化形成塑性状态的能力,并提出黏结作用不是原始煤粒黏结,而是热解产生的不挥发性固体产物的黏结。煤加热过程中,桥键断裂切断线型高分子并破坏空间结构,同时产生的自由基被氢或小分子基团饱和或者通过自由基重排而得到封闭<sup>[13]</sup>,在煤颗粒表面形成一层液膜,即塑性胶质体。塑性体在表面张力、气体压力、机械应力以及重力作用下发生黏性流动,扩展了煤粒之间的塑性接触区域<sup>[13]</sup>。随温度升高,塑性体外层开始固化形成半焦,在缩聚反应和热应力等作用下,半焦出现裂纹,胶质体溢出,这一过程持续到煤内部转变为焦炭为止<sup>[14]</sup>,如图1所示。由煤转变为焦炭的核心是塑性状态的形成、胶质体的数量和性质。迄今为止,塑性成焦机理相对完整的解释了煤成焦过程的现象,为大多数人所接受,但是对于胶质体的化学组成和作用方式尚未有明确的解释。

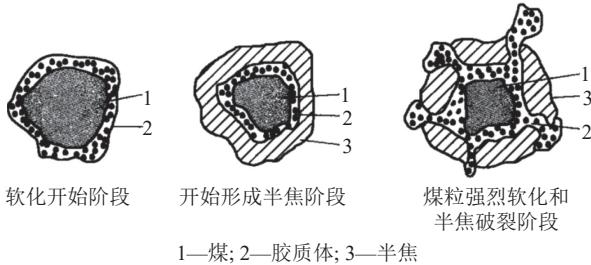


图1 单颗粒煤在胶质体阶段的转化示意<sup>[14]</sup>

Fig.1 Diagram of coal matrix transformation across thermoplastic stage<sup>[14]</sup>

## 1.3 中间相成焦机理和传氢机理

中间相成焦机理和传氢机理丰富了塑性成焦机理的内涵。其中,中间相成焦机理更多关注的是焦炭结构的形成过程。TAYLOR最先发现了煤层中的中间相小球体。BROOKS和TAYLOR<sup>[9]</sup>用电子衍射技术证实了中间相小球体的存在,观察到小球体明显的002、004和100晶面的衍射信号,如图2所示。至今,对于煤的中间相转变过程的观察尚不充分,常借助于模型化合物或沥青等物质的中间相发展过程理解煤热解过程中所形成的中间相的动态。沥青加热熔融形成各向同性液体;分解产物缩聚为平面稠环大分子,并在流动相中平行堆砌形成初生小球体;小球体不断吸收周围流动相而逐渐长大;单球不断长大且流动相

内单球数量增加,发生小球体接触及融并现象;复球在气体压力及剪切力等条件的作用下内部分子结构发生重排;最终形成各向异性的半焦组织,如图3所示。传氢机理是对塑性形成和发展机制的补充,重点强调了可转移氢在稳定游离自由基碎片过程中的重要作用。MARSH和NEAVEL<sup>[15]</sup>认为煤在焦化过程中塑性的发展是供氢液化的过程,而传氢媒介物是由煤本身提供的。能够改变传氢媒介物的量和质的任何因素,都将改变被加热煤的塑性。

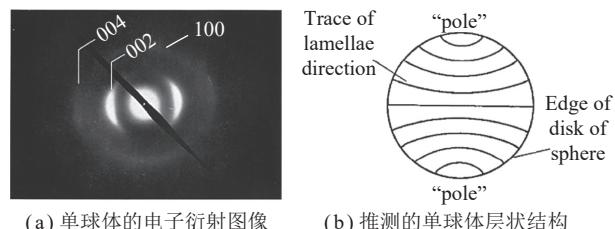


图2 煤中中间相小球体的结构示意<sup>[9]</sup>

Fig.2 Schematic diagram of the structure of mesophase spheroid in coal<sup>[9]</sup>

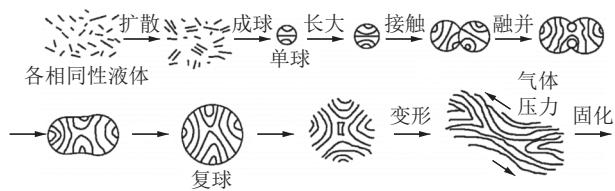


图3 中间相发展示意<sup>[14]</sup>

Fig.3 Diagram of mesophase development<sup>[14]</sup>

传统煤成焦机理仅围绕炼焦煤炭化过程中形成的塑性状态定性解释了黏结和结焦现象。在此限制下,非炼焦煤因不形成可测量的热塑性状态而难以评判其在配煤炼焦过程中的贡献程度,必须通过大量实验调整配煤方案,时效性较差;此外,现有成焦理论难以解释水分、堆密度等工艺参数在炼焦煤成层结焦过程中引起的传热和传质条件变化及其对成焦行为和焦炭质量的影响程度。基于此,从微观层面深度认识成焦机理是指导复杂工况下煤焦化生产的理论基础。

## 2 “衍构成焦机理”的提出

基于文献报道和笔者课题组前期研究工作,炼焦煤炭化成焦过程本质是煤分子在温度作用下发生的连续结构转变行为,涉及一系列化学反应。在热解过程中,共价键的断裂和重建行为驱动煤分子空间结构发生解聚或缩聚,某一时空下煤热分解产物的理化特性决定了成焦特性的发展。成焦特性由煤分子结构转变衍生而来,成焦特性的演化规律也可反映化学反应,即“衍构成焦机理”。该机理的主要观点如下:

## 2.1 以共价键分布特征理解煤分子结构特性

理解煤分子的结构特性是解析煤基体结构转变过程的先决条件。固体核磁(<sup>13</sup>C NMR)<sup>[16-19]</sup>、拉曼光谱(Raman)<sup>[20-22]</sup>、红外光谱(FT-IR)<sup>[16, 23-24]</sup>、X射线衍射(XRD)<sup>[23, 25]</sup>、X射线光电子能谱(XPS)<sup>[24-25]</sup>、电子

顺磁共振(EPR)<sup>[26]</sup>、高分辨透射电镜(HRTEM)<sup>[25, 27]</sup>等表征技术已被用于煤结构解析的研究中。依据煤的结构参数建立的煤平均结构模型 Given 模型<sup>[28]</sup>、Wiser 模型<sup>[29]</sup>以及 Shinn 模型<sup>[30]</sup>是认可度较高的烟煤模型,如图 4 所示。

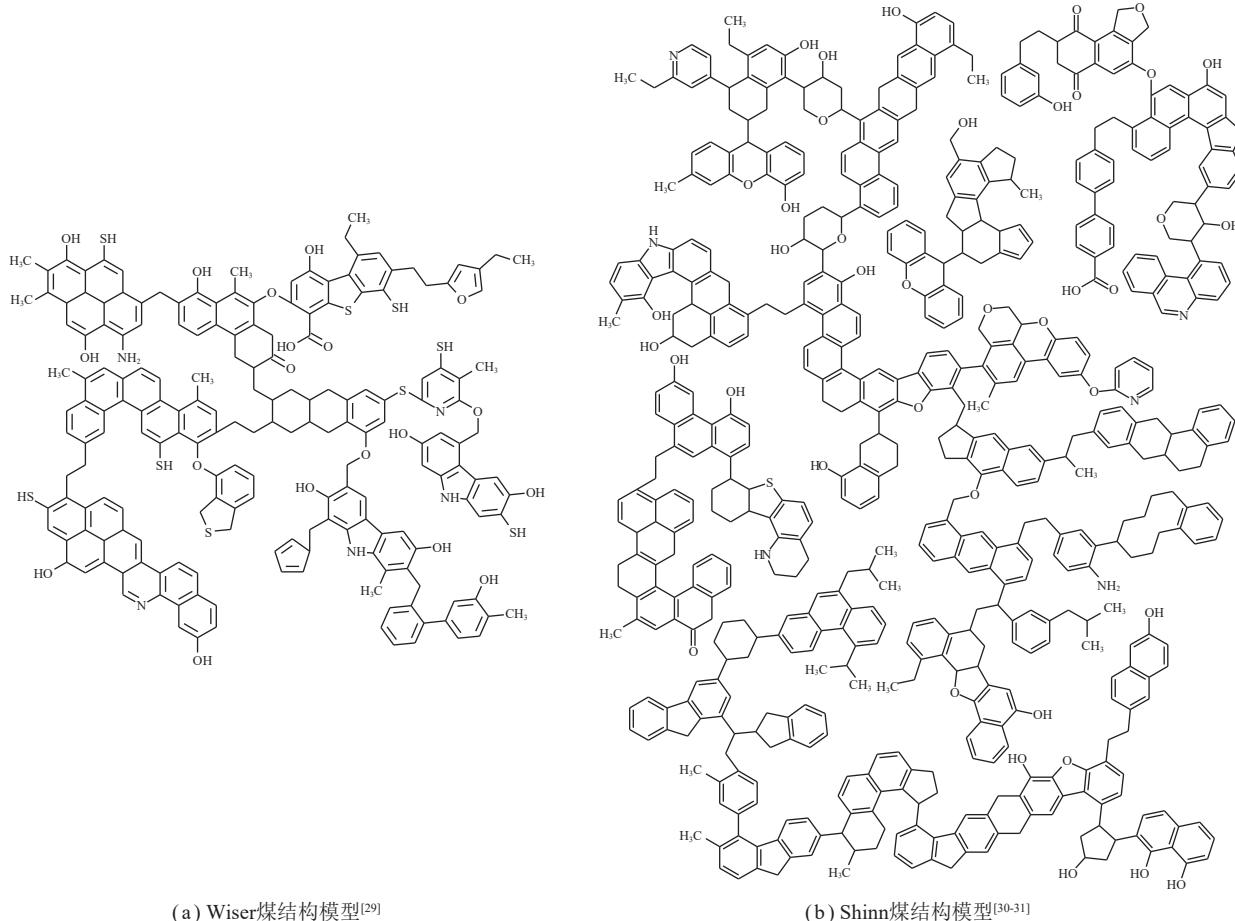


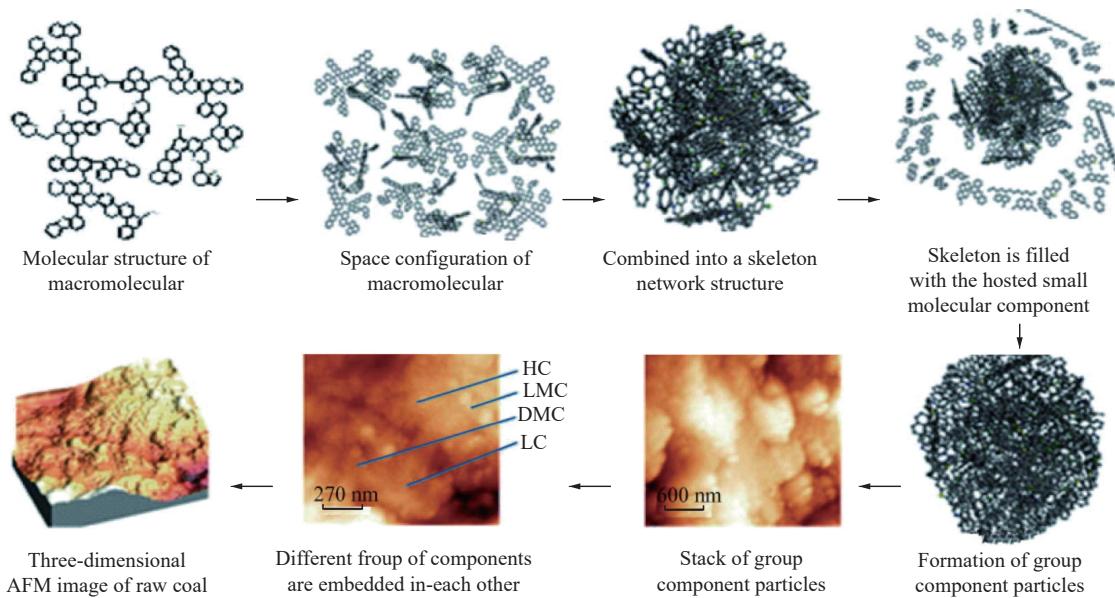
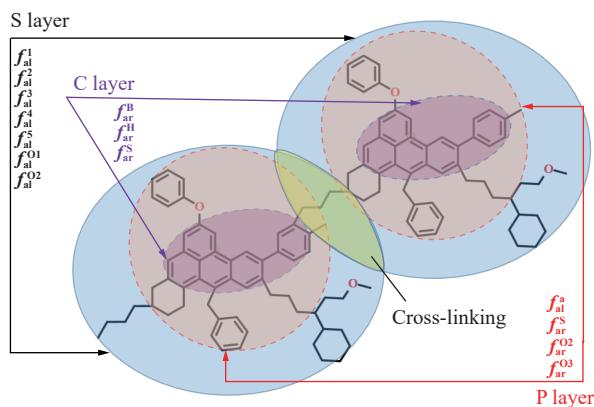
图 4 典型的煤分子平均结构模型示意

Fig.4 Diagram of typical average structural models of coal molecules

尽管没有一种方法能够检测或描述出煤的全部组成,但是研究结果表明不同煤的有机结构存在相似性。煤的结构主体为三维空间高度交联的非晶质高分子聚合物,煤的每个大分子由许多具有一定质量分布、相似又不完全相同的基本结构单元聚合而成。组成煤基本结构单元的核心部分主要是不同缩合程度的芳香环,包含少量氢化芳香环和氮、硫杂环。煤的基本结构单元之间通过各种类型的桥键连接为煤大分子<sup>[29]</sup>。基本结构单元的外围连接有不同长度的烷基侧链和各种官能团。在煤的大分子立体结构中还嵌有一定量的相对分子质量在 500 左右或 500 以下的低分子化合物<sup>[32]</sup>。QIN<sup>[33]</sup>基于“模糊/精细论”观点,利用“自然类聚”的全组分分析法对煤进行“种属”划分和精细解析,构建了适于全煤阶的煤嵌布结构理论模型,如图 5 所示。但是,一些模糊的概念,如“结构

单元”、“桥键”、“侧链”、“交联”等仍然在使用。煤分子结构难以精确解析限制了人们从微观层面认识炼焦煤成焦过程。

以煤中共价键的分布特征为切入点<sup>[12]</sup>,依据不同共价键的结合能将煤分子结构划分为 3 个特征分子层,分别为脂肪-脂肪层(S layer)、脂肪-芳香层(P layer)和芳香-芳香层(C layer)<sup>[34]</sup>(图 6),其中,脂肪-脂肪层包含醚氧官能团  $f_{al}^{O1}$ 、 $f_{al}^{O2}$  和甲基及其衍生物  $f_{al}^1 \sim f_{al}^5$ ;脂肪-芳香层包含芳香甲基碳  $f_{al}^a$ 、侧支芳香碳  $f_{ar}^s$ 、氧接侧支芳香碳  $f_{ar}^{O2}$  和氧接芳香碳  $f_{ar}^{O3}$ ;芳香-芳香层包含质子化芳香碳  $f_{ar}^H$ 、芳香桥头碳  $f_{ar}^B$  和侧支芳香碳  $f_{ar}^S$ 。对每个分子层进行精细分析,避免了对煤分子结构的直接解析,通过共价键的特征能够描述煤分子结构的化学稳定性及推演煤热分解过程分子结构转

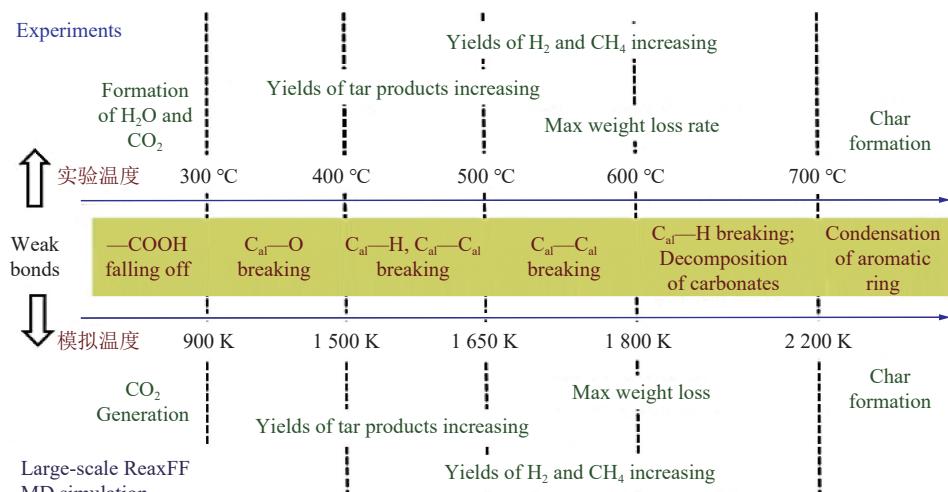
图 5 煤嵌布结构模型示意<sup>[33]</sup>Fig.5 Diagram of coal embedded structural model<sup>[33]</sup>图 6 煤结构单元模型示意<sup>[34]</sup>Fig.6 Diagram of coal structural unit model<sup>[34]</sup>

变。进一步,从元素组成来看,烟煤中碳元素质量分数在82%以上,碳原子的不规则排列使煤基体在空间

上形成了孔隙,从介观尺度构建煤的碳-孔两相结构模型,是理解煤分子空结构特性的有效方法。

## 2.2 以共价键解离-重建行为解析煤热解过程

煤基体结构转变涉及复杂的化学反应,迄今尚无有效方法检测。煤中共价键的断裂和重建行为是煤分子空间结构转变的源动力。以不同结合能的共价键的断键温度为理论基础,对煤热失重行为进行解耦,是从微观层面解析煤基体分解过程的有效方法<sup>[12]</sup>。以共价键的断裂和重建规律为结合点,借助ReaxFF MD方法对煤分子模型热解化学反应进行理论模拟(图7<sup>[35]</sup>),可突破理论模拟和实验手段之间的壁垒,为解析煤热解化学反应网络奠定基础。基于上述思路分析了煤结构特性及其热转化行为,见表1<sup>[34]</sup>。300 °C之前,煤大分子中羧基和羰基官能团分解产生的CO<sub>2</sub>

图 7 煤热解过程中共价键断裂行为<sup>[35]</sup>Fig.7 Breakage of covalent bonds during coal pyrolysis<sup>[35]</sup>

和游离水分脱离煤基体;300~400 °C,结合能弱的C<sub>al</sub>—O/N/S桥键发生断裂,煤基体分解反应限定于S层;400~500 °C,S层内的C<sub>al</sub>—C<sub>al</sub>/H以及P层内的C<sub>ar</sub>—O/N/S发生断裂,煤结构单元之间的交联键发生分解,煤基体趋向于以若干独立的结构单元而存在(图6),此独立的结构单元包含C层全部结构及P层部分结构;500~550 °C,C<sub>ar</sub>—C<sub>al</sub>断裂,煤基体分解反应主要发生在P层,芳香片层周边结构进一步发生分解使煤基体达到最大失重速率;同时,因P层断键产生的以C层结构为主体的芳基自由基间的缩聚反应速率明显增加,550~600 °C内,煤基体失重速率逐渐减小;600 °C之后,由于S层和P层结构分解形成的氢或小分子自由基的消耗,游离的独立结构单元之间发生交联聚合反应,逐步形成半焦;C层结构化学性质稳定,在煤热解过程中几乎不发生分解。

表1 煤中碳原子类型、共价键类型及断键温度<sup>[12,34]</sup>Table 1 Carbon atoms, covalent bonds and their cleavage temperature<sup>[12,34]</sup>

Group	Carbon type	Covalent bond	Bond Energy/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	Cleavage temperature/°C
1	f <sub>a</sub> <sup>C1</sup> , f <sub>a</sub> <sup>C2</sup>	—COOH/R; —C=O	< 150	< 300
2	f <sub>al</sub> <sup>O1</sup> , f <sub>al</sub> <sup>O2</sup>	C <sub>al</sub> —O/S/N; S—S	150~230	300~400
3	f <sub>al</sub> <sup>1</sup> , f <sub>al</sub> <sup>2</sup> , f <sub>al</sub> <sup>3</sup> , f <sub>al</sub> <sup>4</sup> , f <sub>al</sub> <sup>5</sup> ,	C <sub>al</sub> —C <sub>al</sub> /H	210~320	400~500
4	f <sub>al</sub> <sup>a</sup> , f <sub>ar</sub> <sup>S</sup> , f <sub>ar</sub> <sup>O2</sup> , f <sub>ar</sub> <sup>O3</sup>	C <sub>ar</sub> —C <sub>al</sub> /O/S	300~430	500~600
5	f <sub>ar</sub> <sup>H</sup> , f <sub>ar</sub> <sup>S</sup>	C <sub>ar</sub> —C <sub>ar</sub> /H	> 400	700~900
6	f <sub>ar</sub> <sup>B</sup>	Benzene ring	> 600	> 900

注: f<sub>a</sub><sup>C1</sup>, Carboxyl; f<sub>a</sub><sup>C2</sup>, Carbonyl; f<sub>al</sub><sup>O1</sup>, Oxy-methylene; f<sub>al</sub><sup>O2</sup>, Oxy-methine; f<sub>al</sub><sup>1</sup>, Aliphatic methyl; f<sub>al</sub><sup>2</sup>, Methylene (—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); f<sub>al</sub><sup>3</sup>, Methylen (—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>); f<sub>al</sub><sup>4</sup>, Methine; f<sub>al</sub><sup>5</sup>, Quaternary; f<sub>al</sub><sup>a</sup>, Aromatic methyl; f<sub>ar</sub><sup>S</sup>, Aromatic branched; f<sub>ar</sub><sup>O2</sup>, Ortho-oxy-aromatic branched; f<sub>ar</sub><sup>O3</sup>, Oxy-aromatic; f<sub>ar</sub><sup>H</sup>, Aromatic protonated; f<sub>ar</sub><sup>B</sup>, Bridging

考虑到炼焦煤独特的塑性温区引起的传热传质条件的动态变化对煤热解化学反应的影响,目前的研究手段均存在局限性。煤分子具有确定的共价键种类,但是,同一种煤中相同的共价键由于其周边化学环境的不同,其键能和断键温度也不尽相同;基于此,不同煤种因其化学结构的复杂多样性,相同共价键的断键温区也不会完全相同,从而在推演不同炼焦煤热解产物分布特征过程中有所偏差。分子动力学无法模拟矿物质对煤热解过程的催化作用以及挥发分释放行为对煤基体结构转变的影响。此外,上述方法多为探究煤分子二维结构的转变过程,缺少对煤基体三

维空间立体结构转变的理解。综上,借助于同步辐射等原位表征手段探究炼焦煤成焦过程中三维空间上的孔隙结构和碳骨架结构的演变规律,可反推煤热解化学反应,并补充共价键断裂-重建规律,深度认识煤热解化学反应网络及其空间结构的转变。煤分子空间结构在温度作用下持续发生的分解和重构行为引起炼焦煤成焦过程中流动、膨胀、半焦收缩、孔隙和裂纹、焦炭强度等多种特性的演化。基于“结构决定性质,性质反映结构”的研究思路,建立各温度或时间下成焦特性与煤基体瞬态的空间结构之间的本质联系,是从分子水平揭示多种成焦特性协同演化机制,深度认识炼焦煤成焦机理的核心。

### 2.3 以动态变化的传热传质条件明晰环境对炼焦煤成焦过程的影响机制

在室式炼焦过程中,煤料被两侧加热,温度梯度存在于煤层中,如图8所示<sup>[7,36]</sup>。炼焦煤达到初始软化温度(IST)的位置与达到固化温度(RT)的位置之间的距离被定义为塑性层区间。热量由两壁向中心传递,壁侧煤料先发生分解、软化形成塑性层;随炭化时间的增加,塑性层的位置由壁侧逐步向焦炉中心移动,并在焦炉中心汇聚;塑性层原来的位置固化形成半焦层并伴随着孔隙及裂纹的生长和发育;即煤层、塑性层、半焦层和焦炭层同时存在,如图9所示。受各特征层结构及热容等理化特性及水分、粒径和堆密度等炼焦参数的影响,焦炉不同位置处升温速率产生了差异,进而影响煤热转化行为。另一方面,复杂的加热环境也影响热解气体释放及孔道结构的发展,煤热解挥发分从不同传质通道逃逸,致使挥发分之间、挥发分与新生半焦、挥发分与软化煤层的二次反应程度不同,反作用于成焦特性演化和焦炭质量。从微观层面揭示动态变化的传热传质条件对成焦过程的影响机制并构建数学模型,可为定向调控煤热转化行为及定制化制备焦炭提供科学的理论基础。

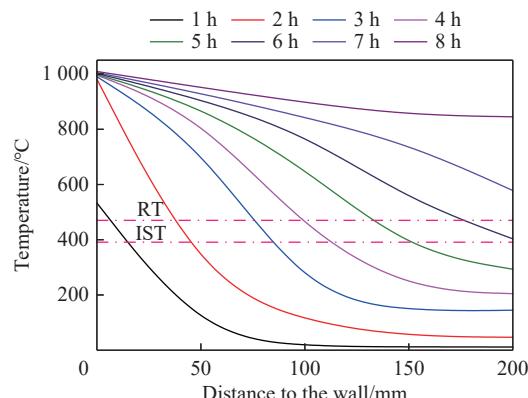
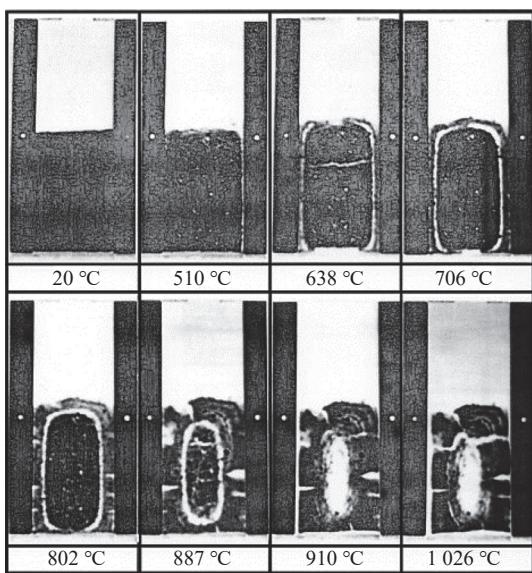


图8 炭化室内煤层的温度分布示意<sup>[7]</sup>  
Fig.8 Diagram of temperature distributions in coke oven<sup>[7]</sup>

图 9 X-ray CT 原位观察煤炭化过程<sup>[37]</sup>Fig.9 In-situ observation of coal carbonization by X-ray CT<sup>[37]</sup>

### 3 炼焦煤的成焦特性及其演化

#### 3.1 煤基体初始分解及体积收缩

300 °C 之前, 煤中游离水分蒸发并伴随羰基和羧基分解。300~400 °C 为煤的初始分解阶段, 芳香团簇上的烷基醚和链烷烃脱落, 引起芳香片层间距和堆垛高度减小, 煤分子的空间结构发生轻微收缩。将奥亚膨胀仪所测煤基体在 300~400 °C 发生的体积收缩与该温区内煤基体总失重量关联分析(图 10), 证实了此温度区间内煤基体的体积收缩与脱落的小分子基团数相关。

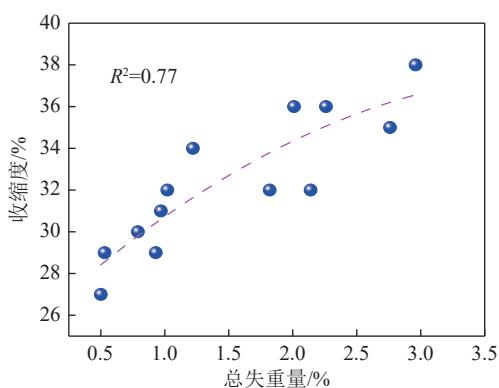


图 10 煤基体 300~400 °C 总失重量与其体积收缩度的相关性

Fig.10 Correlation between total weight loss at 300~400 °C of coal matrix and its volume

#### 3.2 煤热解过程中煤基体的流动性及其演化

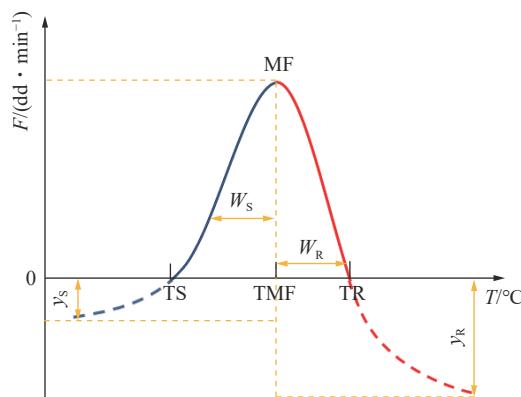
炼焦煤流动性的发展始于煤分子结构解交联反应。在流动性发展初期, 煤基体的交联密度逐渐下降<sup>[38]</sup>, 大分子芳香团簇剧烈分解<sup>[26]</sup>。煤分子中 C<sub>al</sub>—O、

C<sub>al</sub>—C<sub>al</sub> 和 C<sub>ar</sub>—O 交联桥键依次断裂, 形成分子量不均一的游离碎片。其中, S 层结构及部分 P 层结构以焦油和气体的形式挥发; C 层结构团簇大小是决定煤基体性质的关键。中等变质程度煤(烟煤)的 C 层结构中包含 3~5 元缩合芳环<sup>[34]</sup>, 在 400~500 °C 被可转移氢稳定<sup>[39]</sup>且达到其相变温度, 形成了大量液相产物从而使煤基体表现出流动性<sup>[8, 40]</sup>。低变质程度煤(褐煤及长焰煤)的 C 层结构多为一元或者二元芳香环, 受热易达到其沸点并从煤基体中逃逸; 高变质程度煤(贫煤及无烟煤)以四元以上芳环为结构单元, 在 400~500 °C 难以达到熔点呈固相; 因此, 上述煤种均难以形成可测量的流动性。对于能够形成流动性的炼焦煤而言, S 层和 C 层结构的比例决定了液相产物的生成量, 进而决定其最大流动度。因煤中共价键化学环境的复杂性, 研究证明除 C 层结构外, C24~C26 长链烷烃<sup>[41~42]</sup>也是流动相的组成部分, 由于研究手段的局限性, 尚未明晰流动相的全部化学组成。“可转移氢”包含氢自由基和其他小分子自由基, 对游离热解碎片具有稳定作用<sup>[26]</sup>。LEE 等<sup>[43]</sup>证实流动温区内脂肪 CH 含量不降低, 高流动度煤在热解初期 CH 含量几乎不减少, 而低流动度煤 CH 含量则大幅减少<sup>[44]</sup>。可转移氢的持续供应是促进流动性发展的关键。

随温度的持续升高和可转移氢的不断消耗, 大分子芳香碎片交联形成固相产物<sup>[43]</sup>。煤中氧接芳香碳含量  $f_{ar}^{O3}$  与煤基体固化温度呈正相关, C<sub>ar</sub>—O 是交联缩聚反应的活性中心<sup>[34]</sup>。C<sub>ar</sub>—O 对流动性的发展具有抑制作用, 高流动度煤含氧交联键转变为碳氧化合物而释放<sup>[26]</sup>。在最大流动度温度至煤基体固化的过程, 由于团簇芳构化和缩聚导致共轭体系通过交联反应而生长, 稳定自由基浓度增加<sup>[26]</sup>。

综上, 煤热解过程中流动性的演化可分为 2 个阶段: 在煤基体软化温度(TS)至最大流动度温度(TMf)之间的温区为流动相发展阶段; 在最大流动度温度至煤基体固化温度(TR)之间的温区为流动相固化阶段; 并在某一温度下流动度达到最大值 MF, 如图 11 所示。从图 11 中可以观察到, 流动度曲线的形状并不是简单的抛物线, 而是两段基线( $y=y_S$ ,  $y=y_R$ )不同, 半高宽( $W_S$ ,  $W_R$ )不同的近高斯曲线。在 380~520 °C, 液相热解产物处于形成和分解的动态变化中, 从而在宏观上表现出流动度的持续变化。在液相产物发生黏性流动的过程中, 挹带着部分小分子气相热解产物和大分子固相热解产物, 形成了气、液、固三相共存的塑性胶质层。此时, 煤基体由刚性转变为塑性, 涉及持续发生的复杂化学反应, 是煤转变为焦炭的核心。

煤热解分子碎片在流动过程中, 由于 C—C 键旋



注:  $F$  为流动度; TS 为软化温度; TMF 为最大流动度温度; TR 为固化温度; MF 为最大流动度;  $y_s$ 、 $y_R$  为拟合曲线基线;  $W_s$ 、 $W_R$  为拟合曲线半峰宽。

图 11 煤热解过程中流动性演化过程

Fig.11 Evolution of fluidity during coal pyrolysis

转而使分子空间构型发生转变,取向度增加,缩聚形成的芳香片层结构更加规整。包含塑性温区的 600 °C 之前, EPR 谱图线宽几乎没有变化,而 600 °C 线宽陡然上升,半焦结构有序度突然增加<sup>[26]</sup>。WANG 等<sup>[45-46]</sup>借助同步辐射 X 射线小角散射 (SAXS) 和 X 射线广角散射 (WAXS) 原位研究了炼焦煤炭化成焦过程。在 600~700 °C 煤基体的芳香片层间距开始减小,堆垛高度和堆垛宽度显著增加,证实碳基质结构在流动过程中发生重排而使有序度增加。

### 3.3 煤热解过程中膨胀压力的形成与演化

炼焦煤膨胀压力的形成涉及挥发分的释放<sup>[38, 47-49]</sup>、低透气带的演化<sup>[50-53]</sup>、孔隙和裂纹的发展<sup>[54-56]</sup>、半焦收缩<sup>[36, 57]</sup>以及外加添加剂作用<sup>[58-63]</sup>等多方面因素。膨胀压力产生于塑性胶体质流动引起的低透气性区域。液体的流动形式是小分子向孔穴相继跃迁;熔体的流动是以分子链段向孔穴相继跃迁的过程,即“蚯

蚓式蠕动”流变机理<sup>[64]</sup>,如图 12 所示。在煤热解过程中,除煤大分子结构发生转变引起孔隙特性变化外,分子量不均一的煤热解碎片向孔隙相继跃迁,通过共价键作用或非键作用等形式封闭孔隙<sup>[38]</sup>。在 400~600 °C 煤基体孔隙率和比表面积明显减小<sup>[45]</sup>。当煤基体黏性达到最大时(463 °C)孔隙几乎被完全封闭,从最大流动度温度至固化温度的区间内孔隙迅速形成和发育<sup>[55]</sup>,如图 13 所示。由于孔隙的封闭使得煤基体内部形成了低透气带。低透气带存在于 400~650 °C 的宽大温度区间内<sup>[50]</sup>。不仅是塑性相贡献于低透气带的发展,一定区域内半焦结构的转变也影响低透气带的形成,如图 14 所示<sup>[65]</sup>。如果裂纹没有延伸到半焦界面,或者新生半焦的开孔结构不够发达,那么低透气带也包含相当一部分半焦结构。再者,受温度梯度的影响,挥发分中的重质焦油在煤侧反复蒸馏冷凝,煤侧的透气性越来越差,也在部分区域内形成了低透气带<sup>[7]</sup>。低透气带的存在使煤热解挥发分释放通道受阻,产生了内部气压。然而,挥发分与膨胀压力之间并不具有严格相关性,挥发分相同的煤也可

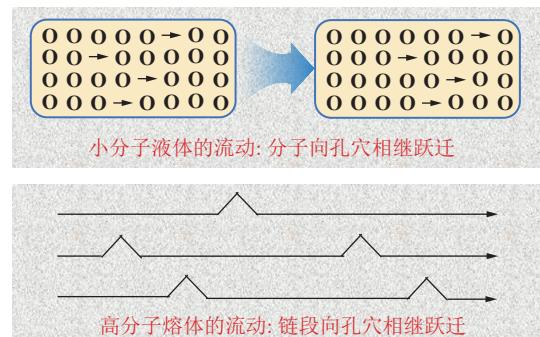


图 12 分子流动过程示意

Fig.12 Diagram of coal fragments flowing

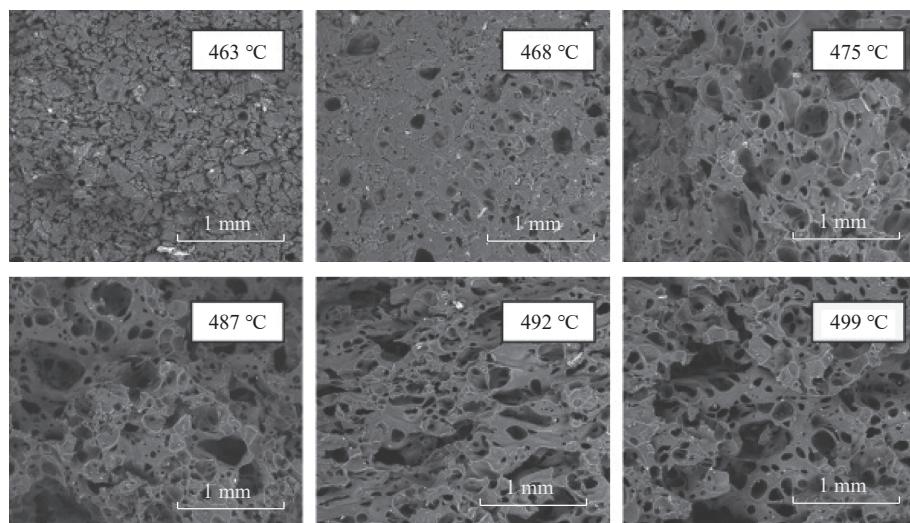
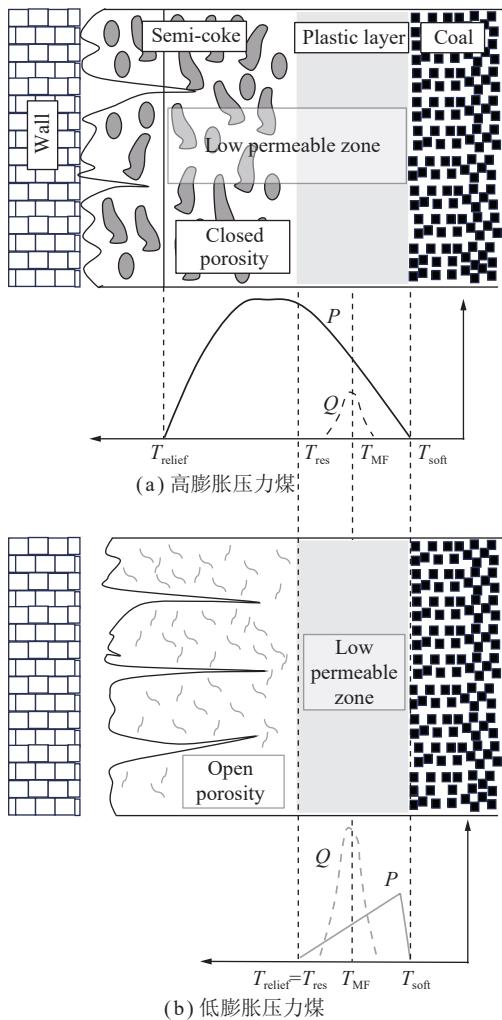


图 13 煤基体流动过程中孔隙结构的演化<sup>[55]</sup>

Fig.13 Evolution of pore structure across fluid phase<sup>[55]</sup>



注:  $P$  为床层透气性曲线;  $Q$  为挥发物释放曲线;  $T_{soft}$  为初始软化温度;  $T_{MF}$  为最大流动温度;  $T_{res}$  为流动相固化温度;  $T_{relief}$  为低透气性消失温度。

图 14 低透气带范围示意<sup>[65]</sup>

Fig. 14 Diagram of low permeability zone<sup>[65]</sup>

表现出不同的膨胀特性<sup>[47]</sup>。据此推测特定组成的挥发分才能引起膨胀压力的产生,焦油中的重质化合物(> C19)与煤的膨胀/收缩特性表现出良好的相关性;与渺位缩合多环芳烃相比,迫位缩合多环芳烃与膨胀压力的相关系数更高<sup>[47-48]</sup>。550 °C 焦油中菲及更高分子量和沸点的化合物含量对膨胀压力影响较大<sup>[49]</sup>。此外,膨胀压力的产生和挥发分释放速率有关,释放速率越快,单位时间内被滞留在塑性层内的气体越多,更大的气压驱动力形成了更大的膨胀压力<sup>[38]</sup>。挥发分在塑性区内被限制的程度可以用塑性温区和挥发分释放温区重叠的范围来评估<sup>[66]</sup>。然而,从现有研究结果,虽然观察到挥发分的释放行为与膨胀压力之间存在相关性,但是只有被限制在低透气带内的挥发分才是贡献于膨胀压力的成分,而无论是挥发分释放行为还是低透气带的演化过程都具有瞬变性,因此,只

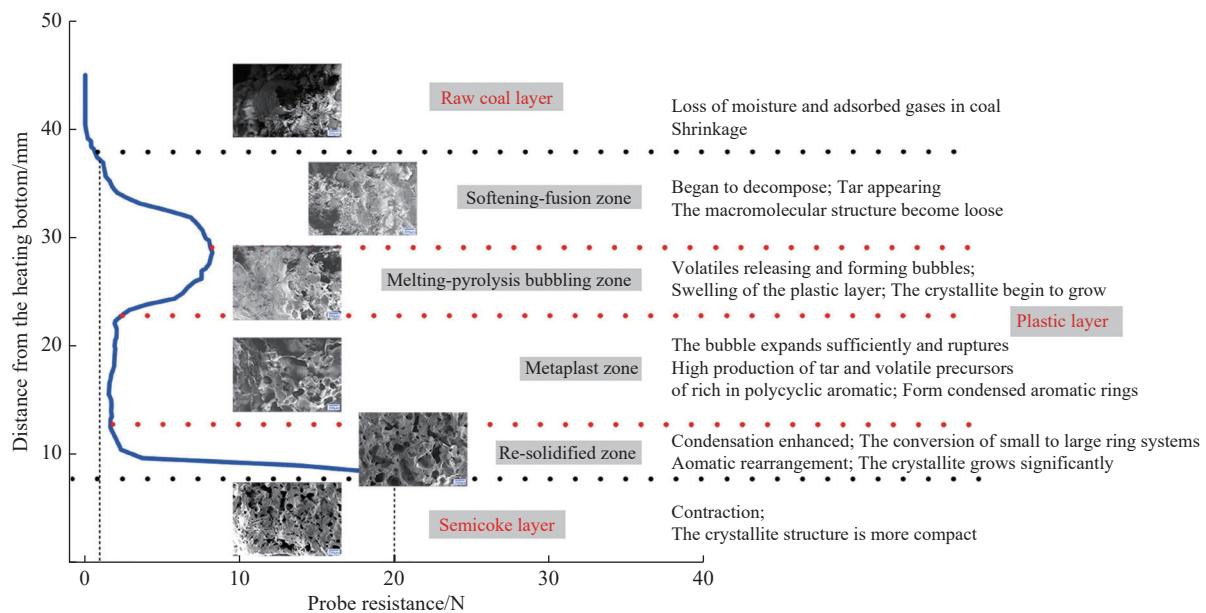
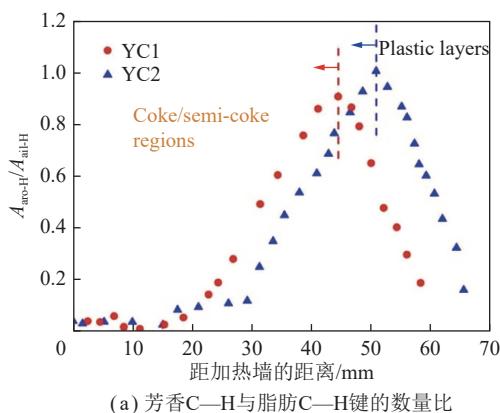
有建立被限制热解产物的结构演变特性与塑性层及其邻近层透气性演变特性之间的匹配机制,才能从本质上理解和预测膨胀压力的形成与演化。

在成层结焦过程中,塑性层内产生的内部气压在透气性差的煤层和半焦层的限制下发展愈发剧烈<sup>[67]</sup>。在煤基体软化阶段,除煤基体自身结构发生收缩外,由塑性层产生的重质挥发分也在此区域冷凝,降低了煤侧的透气性,产生了阻力上升区(Softening-fusion zone)<sup>[68-70]</sup>,如图 15 所示。

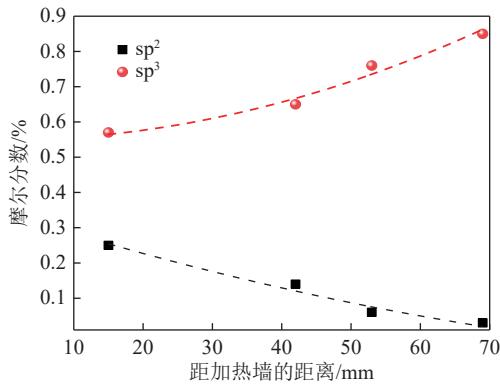
半焦层的透气性演化主要受裂纹和孔隙发育的影响,在固化区(Re-solidified zone)芳香结构发生重排,直接影响碳微晶结构和孔隙结构的生长。裂纹是半焦和焦炭的特有属性,入炉煤中不同组分的收缩系数不同,在接触界面上出现应力并发展成裂纹;流动相膨胀收缩过程产生裂纹,挥发分扩展裂纹;成层结焦特性下,相邻层间由于膨胀、收缩差异产生的平行于层面的剪切应力超过相邻层半焦间的结合强度时,产生横裂纹;焦炭层和半焦层两侧的温差使 2 者出现弯曲,高温侧的凸曲面上呈现拉应力也可产生裂纹<sup>[54, 71]</sup>;矿物质、焦粉等不熔融组分,是形成焦炭网状裂纹的中心。低膨胀压力煤形成了广泛的相互连接的裂纹,并向塑性区延伸;高膨胀压力煤只形成了少数的裂纹,并没有延伸到塑性区<sup>[71]</sup>。裂纹的分散网络越强,可为热解气体逃逸提供传质通道,膨胀压力越低<sup>[54]</sup>。在证明塑性层附近的半焦是透气性低的多孔材料,再研究裂纹对膨胀压力的影响才有意义。当半焦层孔隙结构发达时,其透气性必然高,裂纹网络是否延伸至塑性层对于膨胀压力的形成毫无影响。半焦裂纹和孔隙的发育与塑性层内煤基体结构转变行为是相辅相成的。塑性质的膨胀/收缩行为促进了新生半焦的裂纹和孔隙的形成,而裂纹和孔隙在半焦层的发展影响低透气带范围和塑性层的膨胀行为。

### 3.4 新生半焦结构的演变趋势

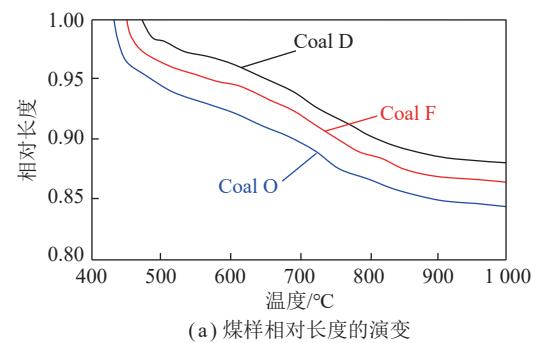
流动相在 500 °C 之后固化形成半焦,经过持续发生的交联、芳构化、缩聚反应,至 1050 °C 以上形成了具有三维空间结构的焦炭。这一过程被简单的用“芳环缩聚”、“半焦收缩”以及“释放氢气”等词描述,弱化了此阶段碳结构转变行为对焦炭强度的影响。从半焦到焦炭的过程中,芳香 C—H 与脂肪 C—H 的相对数量( $A_{aro-H}/A_{ali-H}$ )降低,sp<sup>2</sup> 杂化的碳原子数和芳环缩聚程度增加<sup>[72]</sup>,如图 16 所示。不同原煤的半焦收缩阶段发生的化学结构转变相似而不相同。新生半焦在高温作用下,其碳结构仍在发生重排,sp<sup>2</sup> 和 sp<sup>3</sup> 杂化的碳原子形成共价键交联,这种交联状态的演变形式尚未可知。

图 15 煤炭化过程中表现形貌及结构转变示意<sup>[69]</sup>Fig.15 Transformation of morphology and structure during coal carbonization<sup>[69]</sup>

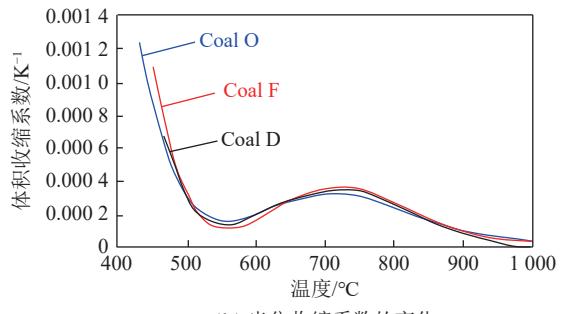
(a) 芳香C—H与脂肪C—H键的数量比

图 16 半焦层结构转变过程<sup>[72]</sup>Fig.16 Structural transformation of semi-coke<sup>[72]</sup>

宏观层面上, 500 °C 之后, 不同煤化程度煤的炭化半焦的体积收缩系数 (contraction coefficient) 几乎不随温度而变化, 即半焦收缩速度不和煤的种类相关, 如图 17 所示<sup>[57]</sup>。而最终焦炭的体积取决于半焦开始收缩时的状态, 且与原煤挥发分和最大镜质组反射率



(a) 煤样相对长度的演变



(b) 半焦收缩系数的变化

图 17 不同煤阶煤的半焦收缩行为<sup>[57]</sup>Fig.17 Shrinkage of cokes prepared with different rank coals<sup>[57]</sup>

有关。笔者课题组的研究结果(图 18)也证明在 460 °C 之后, 不同煤种的膨胀压力增加速度基本一致(Stage IV), 煤基体最大膨胀体积由固化温度时的体积决定。在收缩过程中, 半焦结构愈加致密并伴随着孔隙和裂纹的生长, 最终形成焦炭。

### 3.5 焦炭的结构与强度

焦炭中灰分与原煤灰分相关, 而其有机质中碳元素质量分数一般在 96% 以上; 因此, 焦炭可被认为是碳基质和灰分组成的复合物。由于碳基质结构的不

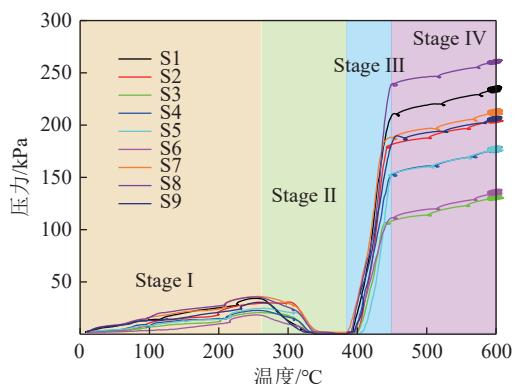
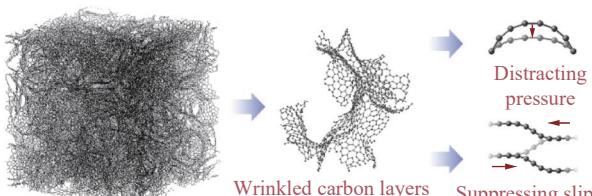


图 18 不同煤阶煤的膨胀压力演化行为

Fig.18 Evolution of swelling pressure for various rank coals

规则排列,在焦炭内部空间形成了孔隙结构;无机矿物质则分布在微孔及介孔表面<sup>[73]</sup>;因此,焦炭又可被认为是碳基质和孔隙的两相结构<sup>[74]</sup>。焦炭的结构特性决定其冷、热强度。焦炭碳基质的结构特性与原煤碳基质在热解过程中进行的重排反应有关,主要受煤大分子结构特性与热解过程中流动特性的影响。焦炭的孔隙结构与煤热解过程中挥发分释放行为和膨胀特性相关。

X射线衍射、拉曼光谱和光电子能谱等技术被用于表征焦炭结构,通过对微晶结构参数的分析,普遍认为焦炭是芳香片层平行堆砌的类石墨晶体。然而,石墨结构中同层碳原子间以sp<sup>2</sup>杂化形成共价键,不同层间以范德华力结合,各层可以滑动,因此石墨质软并有滑腻感。这种结构形式无法解释焦炭的高机械强度。据此推测焦炭结构是由弯曲皱褶的碳层构成的,如图19所示,这种结构特性不仅能够分散外来压力而且抑制了碳层的滑移,从而提高了机械强度<sup>[75]</sup>。此外,从XRD和Raman谱图来看,焦炭中仍然存在部分无定形碳结构或碳缺陷结构,碳原子之间主要以sp<sup>3</sup>杂化形成共价键。这类结构嵌布于晶型片层结构之间,其结合方式可能以类金刚石的正四面体构型成键结合为主,范德华力等其他非键作用力为辅,从而使焦炭具有高耐磨强度和抗碎强度。碳晶体结构化学性质稳定,焦炭的气化反应位点主要在碳缺陷结构处。孔隙结构为气化剂的扩散提供了传质通道。此外,焦炭中的金属矿物质对碳结构具有刻蚀作用,使

图 19 焦炭微观结构示意<sup>[75]</sup>Fig.19 Diagram of coke microstructure<sup>[75]</sup>

晶体结构表现出缺陷位,从而促进了焦炭气化反应的进行。煤中灰分一般认为被保留到焦炭中,但是伴随着K、Na等元素的升华以及迁移转化,焦中灰分和组成也发生了变化;此外,由于灰分分散度难以测定,针对灰分对成焦过程及焦炭质量影响的研究尚有欠缺。

#### 4 动态变化的传热传质条件对炼焦煤成焦行为的影响

##### 4.1 传热条件的影响

热量由壁侧向焦炉中心传递,在不同位置处由于煤质特性及其床层分布特征不同而表现出不同的吸热行为,使得各位置处温度及升温速率不同。炼焦是强烈依赖于温度的过程,传热条件将显著影响炼焦煤成焦行为。除炼焦煤自身特性外,水分、粒径、堆密度都会影响传热条件进而影响炼焦煤热转化行为。水分汽化潜热大,在炼焦煤热解初期吸收大量热量,使煤颗粒显热滞后,延迟其初始分解时间。水分汽化在扰动焦炉内热量分布的同时也影响传质通道的开辟。热量在粒径较大的单颗粒煤中由外向内传递所需时间长,不利于焦化反应的同步进行,煤粒径小时可提高其导热性,有利于改善焦炭质量<sup>[76]</sup>。此外,硬度小而脆度大的镜质组主要集中于细粒级煤中;硬度大而脆度小的惰质组主要集中于粗粒级煤中,粒径小有利于煤颗粒间的界面反应和黏结作用<sup>[77]</sup>。高变质程度煤惰性组分含量高,经细粉碎处理后,可以有效减少焦炭裂纹中心的形成,通过与活性组分相互配合,可充分发挥其骨架作用。现行焦化工艺无法实现煤的定向破碎,只得通过控制入炉煤粒度分布维持生产的相对稳定。堆密度对焦炉传热的影响可归因为单位体积煤量的增加,使吸热量增加,传热速率降低。多种因素对传热条件的影响最终反映在升温速率上,在一定范围内,提高加热速率会增加煤料胶质体的流动性,从而改善煤的黏结性,使焦块致密。快速加热使煤分子结构中的侧链断裂,形成液相的速度和液相分解速度的差值增加,有利于碳网增长<sup>[78]</sup>。也有研究表明升温速率慢,结焦时间延长后,焦炭中各向同性结构减少<sup>[79]</sup>,焦炭抗碎强度和耐磨强度增加<sup>[80]</sup>。因此,加热速率的合理控制是同时提高胶质体性质及焦炭质量的关键。

##### 4.2 传质条件的影响

在复杂加热环境下,煤热解挥发分的迁移和释放受到影响。低透气性的塑性层成为挥发分传质的主要阻力,挥发分产生的内部气压和大气压的压差成为传质驱动力,可从挥发分释放行为和透气性演化理解传质条件的影响。炼焦工艺条件均可归结到升温速

率的影响,高升温速率下,单位时间内的挥发分释放量增加,同时,高升温速率下塑性层的厚度增加,增加传质阻力。若气体能够冲破阻碍,必产生泡孔结构,并对碳基质结构产生扰动,若不能冲破阻碍,那么内部气压将新生半焦压实,增加了半焦层不透气性,反作用于挥发分的释放行为<sup>[81]</sup>。

## 5 结 论

(1) 根据共价键键能的差异可将煤大分子结构划分为若干个化学稳定性不同的分子层,然后对每个分子层的特性分别进行描述,从而认识煤的结构特性。

(2) 煤焦化过程本质上是煤大分子结构在温度作用下发生的一系列化学反应。以煤中共价键断裂和重组规律为结合点,可从理论模拟和原位实验2个方面解析煤热解反应机理。通过ReaxFF MD模拟煤分子模型热解化学反应网络,可明晰炼焦煤炭化不同阶段主要化学反应并原位阐明炼焦煤成焦过程的空间结构转变。

(3) 通过研究煤层、塑性层、半焦层和焦炭层发生的物理化学结构转变,特别是探究不同层之间煤热解产物的传质行为对煤成焦特性及焦炭质量的影响,证实塑性层内流动相在内部气压的作用下对煤层和半焦层产生了挤压,改变了煤层和半焦层的堆密度及透气性等性质;煤层、塑性层、半焦层的热容也不尽相同,在存在温度梯度时也存在加热速率梯度,都将影响煤的热转化行为。

## 6 展 望

(1) 基于精细煤焦化技术需求,应开发评价煤结构特性的量化指标。借助大数据信息技术,建立煤质数据库,从统计学角度理解煤结构的相似而不相同性。

(2) 现有研究将热塑性结束至最终焦炭产品形成的过程简化为“芳环缩聚反应”,然而,此过程仍然涉及一系列物理化学变化,影响sp<sup>2</sup>和sp<sup>3</sup>杂化碳原子的空间排列并最终影响焦炭强度和反应性。此外,半焦缩聚阶段是孔隙和裂纹结构大规模发展的阶段,针对2者的演化规律进行数值化描述并与焦炭质量进行关联是十分必要的。

(3) 现行焦化工艺中,通过将多种不同性质的炼焦煤均匀混合形成配合煤(入炉煤)进行炼焦。然而,受焦炉内温度梯度及升温速率梯度的影响,不同位置处的入炉煤的热转化行为不尽相同,最终使焦炭产品结构和性能不均一。因此,应依据焦炉内的热量分布特征在不同位置处放置不同煤质特性的原料煤,形成在焦炉空间内具有煤质特性分布的入炉煤用以生产均

一的焦炭产品的方法。

(4) 炼焦工艺条件影响煤的热转化过程,但在实验研究中无法设置与工业生产相同的工艺参数,从而降低了理论研究的指导作用效果。基于煤装填量、堆密度、顶部载荷、加热速率、炭化终温和结焦时间等工艺参数对煤成焦特性及焦炭质量影响的实验室研究,借助数学优化算法及人工智能等现代信息技术模拟炼焦生产环境,引入专家知识和调整控制参数,实现实时性能优化和过程评估。

## 参考文献(References):

- [1] 郑庆荣,刘鸿福,薛光武.多种中变质煤配煤炼焦的生产实验研究[J].煤炭转化,2013,36(3): 35–38.  
ZHENG Qingrong, LIU Hongfu, XUE Guangwu. Study on medium metamorphic coals blending coking and production practice[J]. Coal Conversion, 2013, 36(3): 35–38.
- [2] 张苑,杨立英,李素梅.峰峰集团精煤配煤炼焦的应用研究[J].选煤技术,2020(4): 47–51.  
ZHANG Yuan, YANG Liying, LI Sumei. Study and application of the coking scheme using clean coal produced by Fengfeng Group as coking blends[J]. Coal Preparation Technology, 2020(4): 47–51.
- [3] 朱子宗,徐军,李硕,等.不黏煤改性及配煤炼焦优化[J].煤炭学报,2012,37(7): 1195–1200.  
ZHU Zizong, XU Jun, LI Shuo, et al. Optimization and modification of non-caking coal blending for conventional coking[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(7): 1195–1200.
- [4] CLARK A H, WHEELER R V. CLXXXIII.—The volatile constituents of coal. Part III[J]. *J Chem Soc, Trans*, 1913, 103: 1704–1715.
- [5] OUCHI K, ITOH S, MAKABE M, et al. Pyridine extractable material from bituminous coal, its donor properties and its effect on plastic properties[J]. *Fuel*, 1989, 68(6): 735–740.
- [6] NISHIOKA K, YOSHIDA S. Investigation of bonding mechanism of coal particles and generating mechanism of coke strength during carbonization[J]. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1983, 23(6): 475–481.
- [7] LEE S, YU J L, MAHONEY M, et al. *In-situ* study of plastic layers during coking of six Australian coking coals using a lab-scale coke oven[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 188: 51–59.
- [8] KIDENA K, MATSUMOTO K, KATSUYAMA M, et al. Development of aromatic ring size in bituminous coals during heat treatment in the plastic temperature range[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8–10): 827–835.
- [9] BROOKS J D, TAYLOR G H. Formation of graphitizing carbons from the liquid phase[J]. *Nature*, 1965, 206: 697–699.
- [10] FORTIN F, ROUZAUD J N. Different mechanisms of coke microtexture formation during coking coal carbonization[J]. *Fuel*, 1994, 73(6): 795–809.
- [11] MOCHIZUKI Y, NAGANUMA R, UEO K, et al. Some factors influencing the fluidity of coal blends: Particle size, blend ratio and inherent oxygen species[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 159: 67–75.
- [12] SHI L, LIU Q Y, GUO X J, et al. Pyrolysis behavior and bonding

- information of coal—A TGA study[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 108: 125–132.
- [13] 泽林斯基. 炼焦化工 [M]. 大连: 中国金属学会焦化学会, 1993: 56–73.
- [14] 何选明. 煤化学[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 232–253.
- [15] MARSH H, NEAVEL R C. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 15. A common stage in mechanisms of coal liquefaction and of coal blends for coke making[J]. *Fuel*, 1980, 59(7): 511–513.
- [16] ZHA W, LIN B Q, LIU T. Construction of Pingdingshan coal molecular model based on FT-IR and  $^{13}\text{C}$ -NMR[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1262: 132992.
- [17] LIU P, ZHANG Y Y, PAN T Y, et al. Accurately quantifying carbon structural types and predicting pyrolysis behavior of coal using solid  $^{13}\text{C}$  NMR CP/MAS spectra[J]. *Fuel*, 2022, 327: 125092.
- [18] GUO X J, SHI L, LIU Z Y, et al. The Boltzmann-Monte-Carlo-Percolation (BMCP) model on pyrolysis of coal: The quantitative correction on CP/MAS  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR spectra and insight on structural evolution during coalification[J]. *Fuel*, 2021, 304: 121488.
- [19] DING D S, LIU G J, FU B. Influence of carbon type on carbon isotopic composition of coal from the perspective of solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR[J]. *Fuel*, 2019, 245: 174–180.
- [20] GUO X J, XU X, XUE X Y, et al. Insights into the structures of coals and chars from a bond and radical perspective using Raman spectroscopy[J]. *Fuel*, 2022, 312: 122980.
- [21] XU J, LIU J W, ZHANG X, et al. Chemical imaging of coal in micro-scale with Raman mapping technology[J]. *Fuel*, 2020, 264: 116826.
- [22] 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.
- [23] YAN J C, LEI Z P, LI Z K, et al. Molecular structure characterization of low-medium rank coals via XRD, solid state  $^{13}\text{C}$  NMR and FTIR spectroscopy[J]. *Fuel*, 2020, 268: 117038.
- [24] PING A, XIA W C, PENG Y L, et al. Construction of bituminous coal vitrinite and inertinite molecular assisted by  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR and XPS[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1222: 128959.
- [25] WANG J, HE Y Q, LI H, et al. The molecular structure of Inner Mongolia lignite utilizing XRD, solid state  $^{13}\text{C}$  NMR, HRTEM and XPS techniques[J]. *Fuel*, 2017, 203: 764–773.
- [26] CHEN Y X, LEE S, TAHMASEBI A, et al. Mechanism of carbon structure transformation in plastic layer and semi-coke during coking of Australian metallurgical coals[J]. *Fuel*, 2022, 315: 123205.
- [27] OKOLO G N, NEOMAGUS H W J P, EVERSON R C, et al. Chemical-structural properties of South African bituminous coals: Insights from wide angle XRD-carbon fraction analysis, ATR-FTIR, solid state  $^{13}\text{C}$  NMR, and HRTEM techniques[J]. *Fuel*, 2015, 158: 779–792.
- [28] GIVEN P H. The distribution of hydrogen in coals[J]. *Fuel*, 1960, 39: 147–153.
- [29] WISER W H, ANDERSON L L. Transformation of solids to liquid fuels[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1975, 26: 339–357.
- [30] SHINN J H. From coal to single-stage and two-stage products: A reactive model of coal structure[J]. *Fuel*, 1984, 63(9): 1187–1196.
- [31] MATHEWS J P, CHAFFEE A L. The molecular representations of coal—A review[J]. *Fuel*, 2012, 96: 1–14.
- [32] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 91–92.
- [33] QIN Z H. New advances in coal structure model[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 28(4): 541–559.
- [34] CUI B B, SHEN Y F, GUO J, et al. A study of coking mechanism based on the transformation of coal structure[J]. *Fuel*, 2022, 328: 125360.
- [35] ZHENG M, LI X X, BAI J, et al. Chemical structure effects on coal pyrolyzates and reactions by using large-scale reactive molecular dynamics[J]. *Fuel*, 2022, 327: 125089.
- [36] NOMURA S, ARIMA T. The effect of volume change of coal during carbonization in the direction of coke oven width on the internal gas pressure in the plastic layer[J]. *Fuel*, 2001, 80(9): 1307–1315.
- [37] NOMURA S, ARIMA T. The cause of the uneven carbonization process in wet coal charging in coke oven chamber[J]. *Fuel*, 2008, 87(15–16): 3240–3246.
- [38] NOMURA S, THOMAS K M. Some aspects of the generation of coking pressure during coal carbonization[J]. *Fuel*, 1996, 75(7): 801–808.
- [39] NOMURA M, KIDENA K, HIRO M, et al. Mechanistic study on the plastic phenomena of coal[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(4): 904–909.
- [40] GRINT A, MEHANI S, TREWHELLA M, et al. Role and composition of the mobile phase in coal[J]. *Fuel*, 1985, 64(10): 1355–1361.
- [41] QIU S X, ZHANG S F, WU Y, et al. Structural transformation of fluid phase extracted from coal matrix during thermoplastic stage of coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 2018, 232: 374–383.
- [42] QIU S X, ZHANG S F, SUO G S, et al. Effects of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  addition on the thermoplasticity and structure of coking coal matrix during thermoplastic stage of pyrolysis[J]. *Fuel*, 2020, 260: 116305.
- [43] LEE S, YU J L, MAHONEY M, et al. A study on the structural transition in the plastic layer during coking of Australian coking coals using Synchrotron micro-CT and ATR-FTIR[J]. *Fuel*, 2018, 233: 877–884.
- [44] LEE S, YU J L, MAHONEY M, et al. Study of chemical structure transition in the plastic layers sampled from a pilot-scale coke oven using a thermogravimetric analyzer coupled with Fourier transform infrared spectrometer[J]. *Fuel*, 2019, 242: 277–286.
- [45] WANG Y X, LI Z H, KONG J, et al. Simultaneous SAXS-WAXS study on coking coal during high temperature carbonization[J]. *Carbon Letters*, 2023, 33(2): 363–372.
- [46] WANG Y X, LI Z H, KONG J, et al. *In situ* change of fractal structure in coal with coking capability during high-temperature carbonisation[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2022, 102(3): 81–92.
- [47] CASAL M D, CANGA C S, DÍEZ M A, et al. Low-temperature pyrolysis of coals with different coking pressure characteristics[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74(1–2): 96–103.
- [48] CASAL M D, DÍEZ M A, ALVAREZ R, et al. Suitability of Gray-King pyrolysis to evaluate coking pressure[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 79(1–2): 161–168.
- [49] BARRIOCANAL C, DÍEZ M A, ALVAREZ R, et al. Relationship between coking pressure generated by coal blends and the composition of their primary tars[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1–2): 514–520.
- [50] LEE S, BROOKS B, CHEN Y X, et al. Mechanistic study of plastic

- layer permeability during coking of Australian metallurgical coals[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125739.
- [51] CASAL M D, DÍAZ-FAES E, ALVAREZ R, et al. Influence of the permeability of the coal plastic layer on coking pressure[J]. *Fuel*, 2006, 85(3): 281–288.
- [52] JENKINS D R. Plastic layer permeability estimation using a model of gas pressure in a coke oven[J]. *Fuel*, 2001, 80(14): 2057–2065.
- [53] SAKUROVS R. Interactions between coking coals in blends[J]. *Fuel*, 2003, 82(4): 439–450.
- [54] CASAL M D, BARRIOCANAL C, DÍEZ M A, et al. Influence of porosity and fissuring on coking pressure generation[J]. *Fuel*, 2008, 87(12): 2437–2443.
- [55] DUFFY J J, CASTRO DÍAZ M, SNAPE C E, et al. Understanding the mechanisms behind coking pressure: Relationship to pore structure[J]. *Fuel*, 2007, 86(14): 2167–2178.
- [56] NOMURA S, THOMAS K M. The effect of swelling pressure during coal carbonization on coke porosity[J]. *Fuel*, 1996, 75(2): 187–194.
- [57] NOMURA S, ARIMA T. Effect of coke contraction on mean coke size[J]. *Fuel*, 2013, 105: 176–183.
- [58] MONTIANO M G, BARRIOCANAL C, ALVAREZ R. Effect of the addition of waste sawdust on thermoplastic properties of a coal[J]. *Fuel*, 2013, 106: 537–543.
- [59] MELENDI S, BARRIOCANAL C, ALVAREZ R, et al. Influence of low-density polyethylene addition on coking pressure[J]. *Fuel*, 2014, 119: 274–284.
- [60] FLORENTINO-MADIEDO L, CASAL D, DÍAZ-FAES E, et al. Effect of sawdust addition on coking pressure produced by two low vol bituminous coals[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127: 369–376.
- [61] FLORENTINO-MADIEDO L, DÍAZ-FAES E, BARRIOCANAL C. The effect of briquette composition on coking pressure generation[J]. *Fuel*, 2019, 258: 116128.
- [62] FERNÁNDEZ A M, BARRIOCANAL C, ALVAREZ R. The effect of additives on coking pressure and coke quality[J]. *Fuel*, 2012, 95: 642–647.
- [63] DUFFY J J, MAHONEY M R, STEEL K M. Influence of coal thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 2—A study of binary coal blends and specific additives[J]. *Fuel*, 2010, 89(7): 1600–1615.
- [64] 吴其晔,巫静安.高分子材料流变学[M].北京:高等教育出版社,2002: 124–146.
- [65] GUELTON N, ROZHKOVA T V. Prediction of coke oven wall pressure[J]. *Fuel*, 2015, 139: 692–703.
- [66] BARRIOCANAL C, PATRICK J W, WALKER A. The laboratory identification of dangerously coking coals[J]. *Fuel*, 1998, 77(8): 881–884.
- [67] BARRIOCANAL C, HAYS D, PATRICK J W, et al. A laboratory study of the mechanism of coking pressure generation[J]. *Fuel*, 1998, 77(7): 729–733.
- [68] WANG Q, CHENG H, ZHAO X F, et al. Relevance between various phenomena during coking coal carbonization. part 1: a new testing method developed on a sapozhnikov plastometer[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(7): 7438–7443.
- [69] HU W J, WANG Q, ZHAO X F, et al. Relevance between various phenomena during coking coal carbonization. Part 2: Phenomenon occurring in the plastic layer formed during carbonization of a coking coal[J]. *Fuel*, 2019, 253: 199–208.
- [70] HU W J, WANG Q, ZHAO X F, et al. Relevance between various phenomena during coking coal carbonization. Part 3: Understanding the properties of the plastic layer during coal carbonization[J]. *Fuel*, 2021, 292: 120371.
- [71] HANSON S, STEEL K M, SNAPE C E, et al. The possible role of fissure formation in the prevention of coking pressure generation[J]. *Fuel*, 2006, 85(1): 19–24.
- [72] CHEN Y X, LEE S, TAHMASEBI A, et al. Chemical structure transformation during the later stage of plastic layers during coking using Synchrotron infrared microspectroscopy technique[J]. *Fuel*, 2020, 273: 117764.
- [73] 王博文,李伟.基于小角X射线散射的灰分对煤孔隙结构的影响研究[J].煤矿安全,2017,48(1): 144–148.
- WANG Bowen, LI Wei. Effect of ash content on coal pore structure based on small angle X-ray scattering[J]. Safety in Coal Mines, 2017, 48(1): 144–148.
- [74] AGRA A A, NICOLODI A, FLORES B D, et al. Automated procedure for coke microstructural characterization in imagej software aiming industrial application[J]. *Fuel*, 2021, 304: 121374.
- [75] TIAN Y, LI G Y, ZHANG H, et al. Molecular basis for coke strength: Stacking-fault structure of wrinkled carbon layers[J]. *Carbon*, 2020, 162: 56–65.
- [76] 周艳春,付利俊,李晓昊,等.捣固炼焦配合煤不同粒度分析与实践[J].包钢科技,2022,48(1): 50–52, 77.
- ZHOU Yanchun, FU Lijun, LI Xiaojiong, et al. Analysis and practices on different particle sizes of blended coal for tamping coking[J]. Science & Technology of Baotou Steel, 2022, 48(1): 50–52, 77.
- [77] 王杰平,谢全安,闫立强,等.炼焦单种煤最佳粉碎粒度研究[J].洁净煤技术,2012,18(4): 39–43.
- WANG Jieping, XIE Quan'an, YAN Liqiang, et al. Study on optimum grinding particle size of single coking coal[J]. Clean Coal Technology, 2012, 18(4): 39–43.
- [78] 赵奇.炼焦工艺条件对焦炭反应性和反应后强度的影响[J].洁净煤技术,2012,18(2): 95–98.
- ZHAO Qi. Effect of coking process on coke reactivity and post-reaction strength[J]. Clean Coal Technology, 2012, 18(2): 95–98.
- [79] 齐娴,李德谨,王凯.结焦时间对冶金焦热态性能的影响[J].中国冶金,2006,16(2): 26–29.
- QI Hua, LI Dejin, WANG Kai. Effect of carbonization time on hot properties of blast furnace coke[J]. China Metallurgy, 2006, 16(2): 26–29.
- [80] 冯文平.结焦时间对焦炭热强度的影响研究[J].煤质技术,2018,33(5): 15–18.
- FENG Wenping. Research on how the coking time affected the coke thermal strength[J]. Coal Quality Technology, 2018, 33(5): 15–18.
- [81] BAI J F, YANG C W, ZHAO Z N, et al. Effect of bulk density of coking coal on swelling pressure[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25: S205–S209.