

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2021.265

# 不同热解温度下褐煤焦样品物相及其微结构变化

张春华, 王一明

(辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

**摘要:**热解是褐煤改性提质的重要手段,为研究不同热解温度制取褐煤焦的物相和微结构变化,采集沈北矿区蒲河煤矿褐煤煤样,选取低中高(400, 700, 1 000 °C)3个热解特征温度制取褐煤焦样,通过 SEM、XRD、Raman、FT-IR、XPS、低温 N<sub>2</sub> 吸附实验,对褐煤焦样的物化结构进行分析。结果表明:热解温度提高,焦样芳香性增强,含氧官能团 O—H、C=O、C—O 大幅减少,表面含碳官能团, C—C 结构增加, C—H 结构减少;400 °C 和 700 °C 焦样微晶结构缺陷增加,1 000 °C 焦样微晶结构趋于有序并向石墨化转变;焦样比表面积和孔容积随热解温度提高先增大后减小,700 °C 焦样拥有最大的比表面积(117.063 7 m<sup>2</sup>/g)和孔容积(0.068 134 cm<sup>3</sup>/g),提高热解温度有利于焦样微孔结构发育。

**关键词:**褐煤;热解;结构;官能团;比表面积

**中图分类号:**TD849.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-582X(2023)02-057-010

## The phase and microstructure of lignite char at different pyrolysis temperatures

ZHANG Chunhua, WANG Yiming

(College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000, P. R. China)

**Abstract:** Pyrolysis is an important means of lignite modification and upgrading. In order to study the changes of phase and microstructure of lignite char prepared at different pyrolysis temperatures, lignite samples from Puhe coal mine in Shenbei mining area were pyrolyzed at three pyrolysis characteristic temperatures (400, 700, 1 000 °C) to prepare lignite char samples. The physicochemical structure of lignite char samples was analyzed by SEM, XRD, Raman, FT-IR, XPS, and N<sub>2</sub> adsorption experiments. The results show that with the increase of pyrolysis temperature, the aromaticity of char sample was enhanced, while the oxygen-containing functional groups O—H, C=O and C—O of coke sample were greatly reduced. As for the surface carbonaceous functional groups, the intensity of C—C increased but the intensity of C—H decreased. At 400 °C and 700 °C, the microcrystalline structure defects of coke samples increased, while at 1 000 °C, the microcrystalline structure of coke sample tended to be arranged in order and changed to graphitization. The specific surface area and pore volume of coke samples first increased and then decreased with the increase of pyrolysis temperature. At 700 °C, the coke sample had the largest specific surface area (117.063 7 m<sup>2</sup>/g) and pore volume (0.068 134 cm<sup>3</sup>/g). Increasing pyrolysis

收稿日期:2021-08-27 网络出版日期:2021-11-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51974149)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(51974149).

作者简介:张春华(1980—),男,教授,博士,主要从事矿井灾害防治与工程热物理相关的研究,(E-mail)zch9820@163.com。

通信作者:王一明,男,博士研究生,(E-mail)wangkunwim@163.com。

temperature is conducive to the development of microporous structure of coke sample.

**Keywords:** lignite; pyrolysis; structure; functional group; specific surface area

中国褐煤资源丰富,褐煤储量约 1 303 多亿吨,占国家煤炭资源总储量的 13%左右,褐煤具有煤化程度低,挥发分高,含水量大的特点,过高的挥发分和水分使其在利用过程中出现很多问题,如储存困难、易风化、易自燃,燃烧和运输成本较高,直接利用能源效率低等<sup>[1-2]</sup>,因此褐煤提质清洁利用很有必要。热解是褐煤改性提质的重要手段,是褐煤热加工利用工艺(如褐煤的气化、焦化和液化等)的第一步。

褐煤热解是指褐煤在惰性气氛下持续加热至高温时发生复杂物理化学反应的过程<sup>[3]</sup>,热解温度会影响褐煤的物化结构,其物化结构进一步影响褐煤的利用,所以有必要研究褐煤在不同温度下热解制焦的物化结构演化。众多科研人员对煤的热解进行了研究,Liang 等<sup>[4]</sup>比较了相同终温不同加热速率下热解对褐煤含氧官能团的影响,认为升温速率对褐煤含氧官能团影响很小;Wang 等<sup>[5]</sup>在加压氢气氛围下热解褐煤,发现加压氢气氛围有助于提高褐煤的芳香性,增加褐煤的比表面积;Yang 等<sup>[6]</sup>认为褐煤孔隙率随热解温度增加而增加;张小蕊等<sup>[7]</sup>借助 XRD 和 Raman 分析不同热解气氛下微晶结构的变化,总结出 XRD 与 Raman 参数的线性关系;柳晓飞等<sup>[8]</sup>使用 Raman 光谱探讨了热解过程中温度、氛围、保温时间如何影响烟煤的碳结构演化;段伦博等<sup>[9]</sup>研究了不同气氛下半焦的孔隙及官能团变化,发现 CO<sub>2</sub> 气氛对煤焦孔隙发育的促进作用;He 等<sup>[10]</sup>借助 TG-GC-MS 联用研究了褐煤热解过程中挥发分的析出温度及挥发分产物,发现 430 °C 是官能团变化的关键温度点;Apicella 等<sup>[11]</sup>利用 Raman 光谱和 SEM 研究了不同气氛下金属矿物质对煤焦碳结构的影响,并认为氧化铁促进了碳结构的有序性;孙强等<sup>[12]</sup>应用 FT-IR 和低温 N<sub>2</sub> 吸附法研究热解半焦,发现随热解温度增加,煤焦芳香度增加,比表面积先增大后减小。科研人员对褐煤热解做了大量研究,但在研究褐煤的热解时往往复合了热解压力、热解气氛等变量因素,所以得出的不同热解温度下褐煤物化结构的变化规律并不完全一致。实际热解工况中最重要的变量因素是温度,为全面了解温度对热解褐煤物化结构的影响,采用蒲河褐煤,以低中高特征温度(400, 700, 1 000 °C)热解褐煤制取焦样,利用 SEM、XRD、Raman、FT-IR、XPS、低温 N<sub>2</sub> 吸附手段,全面分析不同热解温度下褐煤焦样物化结构的演化。旨在了解不同热解温度下褐煤焦样的特性,为褐煤的热加工利用提供基础参考数据。

## 1 实验

### 1.1 煤样制备与热解实验

本实验选用辽宁沈北矿区蒲河煤矿的褐煤,其工业分析见表 1。原煤经过破碎,使用 200 目(75 μm)筛网筛分制备实验煤样。实验前将煤样在 120 °C 下真空下干燥 2 h。分别取 2 g 干燥煤样粉末放置在管式炉中,在 600 mL/min 流量的高纯度氮气气氛下以 5 °C/min 的加热速率,分别加热到 400, 700, 1 000 °C,保温 1 h,自然冷却获得焦样。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coal samples

煤样	工业分析/%				元素分析/%				
	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$	$\omega(C_{ad})$	$\omega(H_{ad})$	$\omega(O_{ad}^*)$	$\omega(N)$	$\omega(S)$
蒲河褐煤	16.26	8.34	34.22	41.18	59.91	14.22	23.91	0.95	1.01

注: M—水分; A—灰分; V—挥发分; FC—固定碳; ad—空气干燥基; \*—差减法

### 1.2 焦样的表征

使用德国蔡司, Sigma 500 场发射扫描电镜观察焦样表面微形貌; 使用荷兰帕纳科, X'Pert3 Powder X 射线衍射仪分析焦样微晶结构; 使用法国 Horiba, LabRAMHR 激光共聚焦 Raman 光谱仪考察焦样的碳结构; 使用美国赛默飞, Nicolet-iS5 红外光谱仪评价焦样官能团, 样品使用 KBr 压片法制备; 使用美国赛默飞,

EscaLab Xi<sup>+</sup> 光电子能谱仪表征焦样表面的碳元素;使用美国 Quantachrome, Autosorb-iQ 比表面和孔隙分析仪分析焦样的孔隙结构。

## 2 结果及讨论

### 2.1 SEM 结果分析

图 1 是蒲河褐煤和焦样的扫描电镜图,对比发现不同热解温度下褐煤焦微观形貌均发生了一些变化,原煤颗粒有破碎产生的尖锐棱角,但随着热解温度提高,棱角逐渐消失,结构由块状颗粒状变成鳞状层片状,焦样表面逐渐粗糙、松散并伴随气孔发育。1 000 °C 的热解温度下,焦样出现熔融现象,焦样表面有析出物沉积胶结。

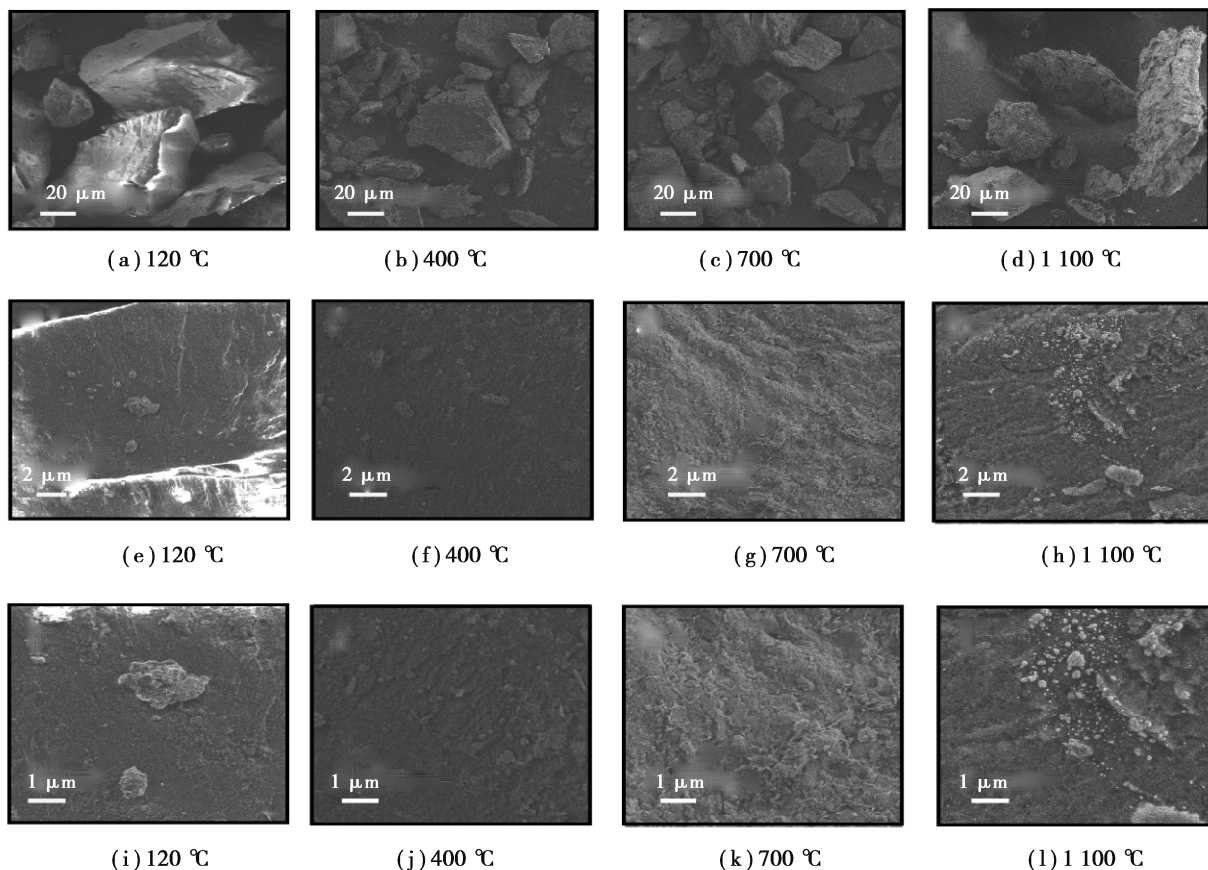


图 1 蒲河褐煤和焦样的扫描电镜图

Fig. 1 SEM pictures of Puhe lignite and coke samples

### 2.2 XRD 结果分析

图 2 是蒲河褐煤和焦样的 XRD 光谱图,XRD 光谱表现出很高的背景强度,一般认为无定形碳产生 XRD 光谱的背景强度,同时 4 种样品在 20°~30°之间存在衍射峰,当热解温度提高到 700 °C,在 40°~50°之间也出现明显的衍射峰,两峰分别对应石墨的(002)峰及(100)峰<sup>[13]</sup>,这表示蒲河褐煤和焦样中存在大量无定形碳(非晶碳)和一定量的类石墨结构碳。从图 2 可以看出热解温度提高,焦样的(002)峰和(100)峰表现出抬高变窄的趋势,这说明焦样中的微晶结构随热解温度提高逐渐向有序化发展。

为了进一步研究蒲河褐煤和焦样中微晶结构的变

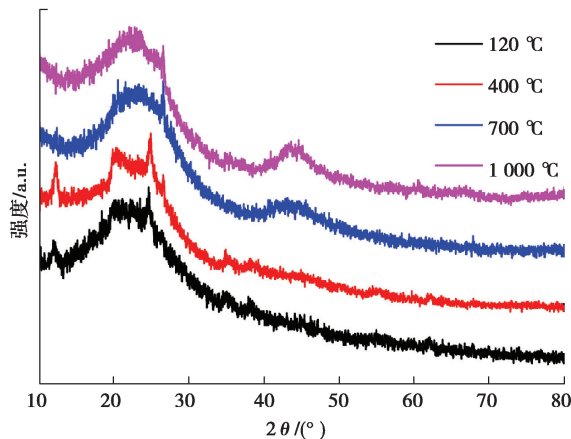


图 2 蒲河褐煤和焦样的 XRD 光谱图

Fig. 2 XRD spectra of Puhe lignite and coke samples

化,利用 Bragg 公式和 Scherrer 公式<sup>[14-15]</sup>计算出煤焦的微晶层间距  $d_{002}$ 、微晶堆垛高度  $L_c$ 、微晶平均直径  $L_a$ 。利用文献[10]的方法对 XRD 图进行拟合,在拟合 XRD 图时忽略由煤焦中矿物质引起的杂峰影响。拟合示意如图 3,理论上(002)峰是对称的,但由于其旁边  $\gamma$  峰(附着在煤晶体边缘的脂肪族侧链)的影响,实际上的 XRD 图谱上并不对称<sup>[16]</sup>。图 4 是煤焦的微晶结构参数与变化图。由图 4 可知蒲河褐煤和焦样的微晶层间距  $d_{002}$  值总体呈现下降趋势,但都高于理想石墨材料微晶层间距(0.335 4 nm)<sup>[17]</sup>,说明热解温度提高使焦样微晶趋于石墨化,但石墨化程度低,在 1 000 °C 的高温下焦样也没有完全“石墨化”。

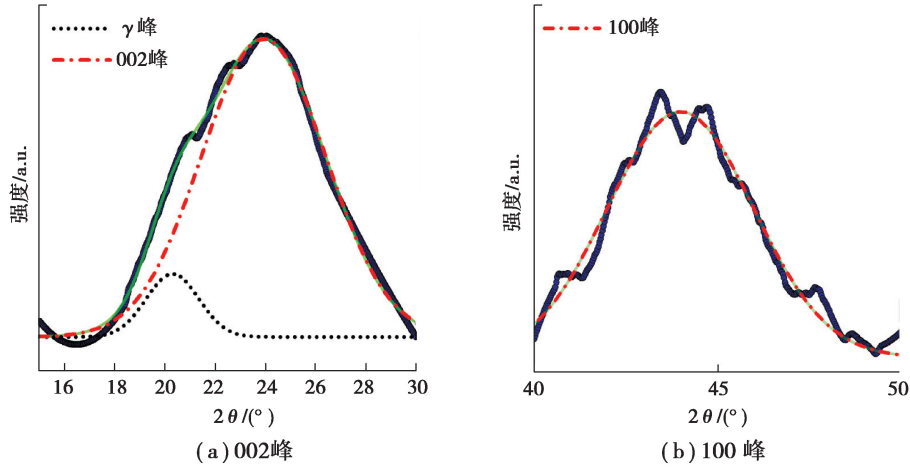


图 3 蒲河褐煤和焦样 XRD 光谱拟合示意图

Fig. 3 Fitting diagram of XRD spectra of Puhe lignite and coke samples

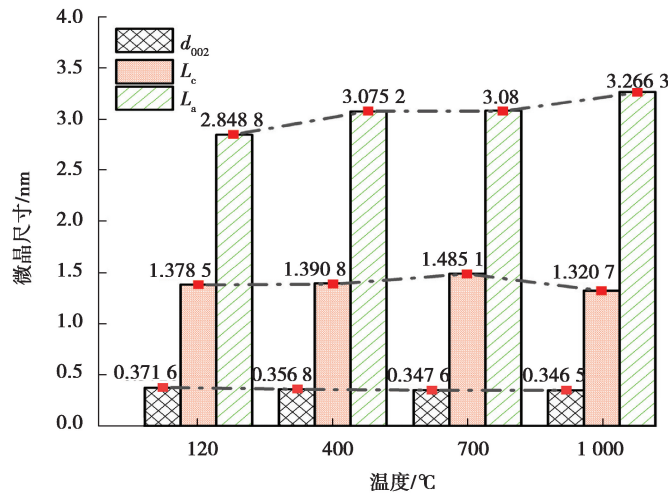


图 4 蒲河褐煤和焦样 XRD 微晶结构参数与变化图

Fig. 4 XRD microcrystalline structure parameters and variation of Puhe lignite and coke samples

400 °C 热解时焦样微晶堆垛高度  $L_c$ 、微晶平均直径  $L_a$  较干燥褐煤都出现增加。是因为褐煤受热时其大分子结构发生解聚,由脂肪族化合物和杂原子等组成的小分子结构释放,并沉积在微晶层间,芳香结构单元表现出横向、纵向增大<sup>[18]</sup>。

700 °C 热解焦样和 400 °C 相比  $L_a$  略有上升, $L_c$  有较大的增长,是由于 700 °C 下焦样中芳环结构进行交联和缩合反应形成微晶,微晶增多增加了石墨结构缺陷,使纵向微晶堆垛高度  $L_c$  明显增加<sup>[19]</sup>。

1 000 °C 热解温度下,微晶堆垛高度  $L_c$  与 700 °C 相比出现较大下降,甚至低于干燥原煤,微晶平均直径  $L_a$  则出现较大增长。是由于高温下强烈的缩聚反应焦样脱氢,芳环上高能共价键断裂,使疏松的煤结构崩塌,芳香区域缩聚成新的稳定致密芳香结构,焦样结构排列有序化,芳香结构单元横向增大,表现出石墨化

现象。

### 2.3 Raman 结果分析

拉曼光谱对碳材料结构的有序性具有很高的敏感性,在煤和煤焦等含碳材料的研究中被大量应用<sup>[20-21]</sup>。图 5 是蒲河褐煤和焦样的一阶归一化拉曼光谱图。由图知  $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$  左右的 D 峰和  $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$  左右的 G 峰是 2 个典型的拉曼特征峰,D 峰反应碳结构的晶格缺陷和无定形结构,G 峰反应石墨化结构,由  $\text{sp}^2$  碳原子的面内振动产生<sup>[22]</sup>。

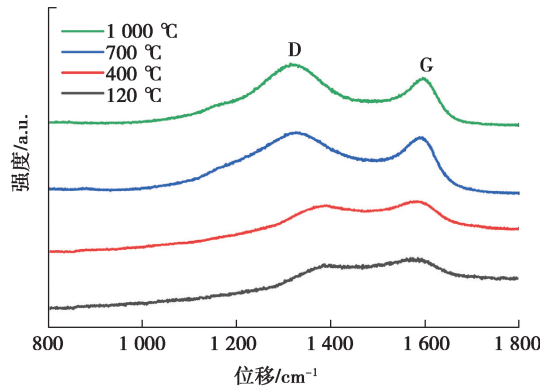


图 5 蒲河褐煤和焦样的 Raman 光谱图

Fig. 5 Raman spectra of Puhe lignite and coke samples

用洛伦兹函数对拉曼光谱拟合,拉曼参数用峰面积比值, $A_{\text{D}}/A_{\text{G}}$ 表示煤焦的有序程度, $A_{\text{G}}/A_{\text{all}}$ 表示煤焦石墨化的程度<sup>[23]</sup>。图 6 是蒲河褐煤和焦样拉曼参数随温度变化图,由图 6(a)可知  $A_{\text{D}}/A_{\text{G}}$ 随热解温度的提高呈现单调递增,由图 6(b)可知  $A_{\text{G}}/A_{\text{all}}$ 随热解温度先递减后递增。说明由于褐煤的煤化水平低,以褐煤为基底热解的焦样芳香性提高<sup>[24]</sup>,但微晶有序度和石墨化程度还很低。

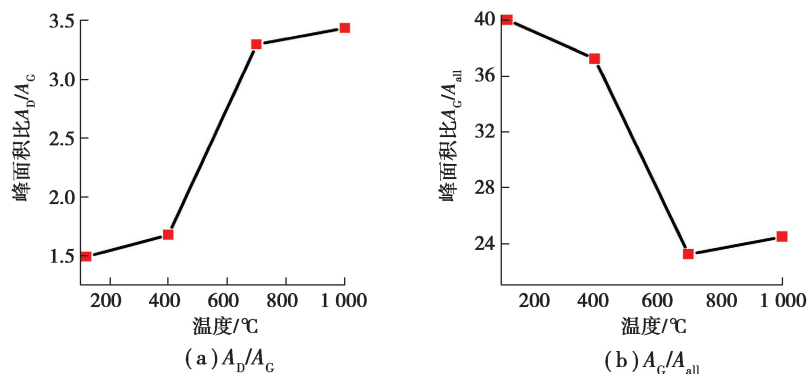


图 6 蒲河褐煤和焦样拉曼参数  $A_{\text{D}}/A_{\text{G}}$  和  $A_{\text{G}}/A_{\text{all}}$  随热解温度变化图

Fig. 6 Variation of Raman parameters  $A_{\text{D}}/A_{\text{G}}$  and  $A_{\text{G}}/A_{\text{all}}$  of Puhe lignite and coke samples with pyrolysis temperature

对比  $400\ \text{°C}$  下焦样与  $120\ \text{°C}$  干燥煤样, $A_{\text{D}}/A_{\text{G}}$  值小幅度增加, $A_{\text{G}}/A_{\text{all}}$  小幅下降。是因为在  $400\ \text{°C}$  下大分子结构会发生解聚,桥键断裂生成自由基,挥发成分开始析出,生成的小分子物质附着在焦样表面,增加了缺陷结构<sup>[25]</sup>。

对比  $700\ \text{°C}$  下焦样与  $400\ \text{°C}$  下焦样, $A_{\text{D}}/A_{\text{G}}$  值大幅度增加, $A_{\text{G}}/A_{\text{all}}$  大幅度下降。是因为该温度下煤焦内的芳环缩合形成更多新的大芳环结构使缺陷结构增加<sup>[26]</sup>,伴随侧链、官能团和低分子化合物裂解共同产生大量挥发物在焦样沉积,使煤焦的无序性快速增加。

对比  $1\ 000\ \text{°C}$  下焦样与  $700\ \text{°C}$  下焦样  $A_{\text{D}}/A_{\text{G}}$  值趋于稳定  $A_{\text{G}}/A_{\text{all}}$  值小幅增加。因为高温下无序多环芳香结构会缩聚成大分子芳环,使缺陷结构及无定形碳结构向有序的晶体  $\text{sp}^2$  碳原子转变<sup>[27]</sup>。此时芳核结构变得紧密,焦样出现石墨化,与 XRD 光谱分析结果一致。

## 2.4 FT-IR 结果分析

图 7 是蒲河褐煤和焦样的红外光谱图,红外吸收峰的位置反应了煤焦中不同官能团,谱峰的强度反应了官能团的变化<sup>[28-29]</sup>。由图可知,煤样红外光谱主要谱归纳如下:3 400  $\text{cm}^{-1}$ 处归属为羟基吸收峰,1 600  $\text{cm}^{-1}$ 位置来自于芳烃和多环芳香层的  $\text{C}=\text{C}$  骨架振动, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  伸缩振动,该吸收峰反映了煤的芳构化程度。1 300~1 000  $\text{cm}^{-1}$ 区域主要为  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动( $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ )区域,其中 1 038  $\text{cm}^{-1}$ 处是脂肪醚中  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动。通过比较不同温度下煤焦的红外吸收峰,3 400,1 600,1 038  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰值随温度提高逐渐减小,其中 1 000~1 300  $\text{cm}^{-1}$ 区域的峰值强度变化尤为明显,说明随着热解温度提高,煤分子中的含  $\text{O}-\text{H}$  键的羟基,含  $\text{C}-\text{O}$  键的脂肪醚,含  $\text{C}=\text{O}$  键的羰基基团分解愈发强烈。值得注意的是,在 120  $^{\circ}\text{C}$  的干燥和 400  $^{\circ}\text{C}$  热解后, $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$  键吸收峰值的变化不明显,而在 700  $^{\circ}\text{C}$  热解下,不同化学键的吸收峰值明显降低,其中  $\text{C}=\text{O}$  键的吸收峰值趋于零。当热解温度提高到 1 000  $^{\circ}\text{C}$  时, $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$  键的吸收峰值又出现了不同程度的升高。

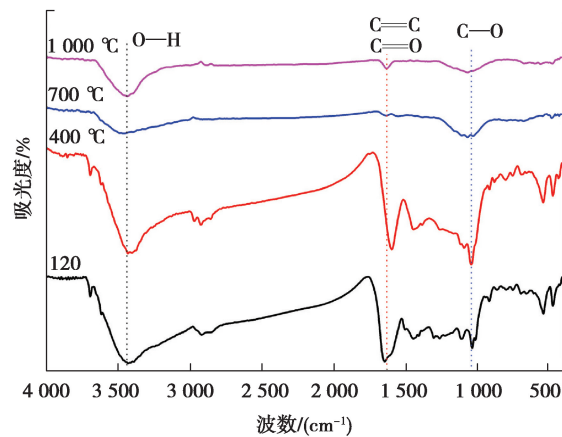


图 7 蒲河褐煤和焦样的红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectra of Puhe lignite and coke samples

## 2.5 XPS 结果分析

图 8 是焦样的 XPS 全谱和 C 1s 峰分峰拟合图,由图 8(a)可以看出焦样表面以碳元素和氧元素为主,C 1s 峰随热解温度提高强度增强。由图 8(b)可知碳元素在焦样表面有 4 种存在形态,分别是芳烃( $\text{C}-\text{C}$ , 284.1 eV)、芳烃取代烷烃( $\text{C}-\text{H}$ , 284.8 eV)、酚碳或醚碳( $\text{C}-\text{O}$ , 286.1 eV)、羰基( $\text{C}=\text{O}$ , 288.0 eV)<sup>[30-31]</sup>。表 2 是不同热解温度下焦样表面不同形式碳相对含量,由表 2 知热解温度提高, $\text{C}-\text{C}$  结构增加,芳香结构增加;焦样脱氢, $\text{C}-\text{H}$  键断裂, $\text{C}-\text{H}$  结构减少;碳氧结构的酚、醚碳( $\text{C}-\text{O}$ )和羰基( $\text{C}=\text{O}$ )减少,说明热解温度提高,焦样炭化增强。

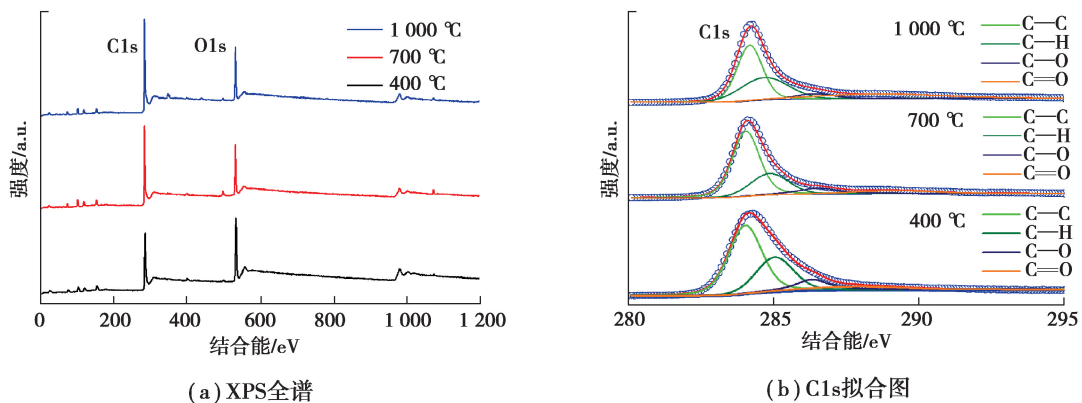


图 8 蒲河褐煤焦样的 XPS 全谱和 C 1s 拟合图

Fig. 8 XPS full spectrum and fitting diagram of C 1s of Puhe lignite coke samples

表 2 蒲河褐煤焦样表面不同形式碳相对含量

Table 2 Relative content of different forms of carbon on the surface of Puhe lignite coke samples

温度/℃	C—C/%	C—H/%	C—O/%	C=O/%
400	54.11	29.03	9.85	7.01
700	55.63	27.93	9.69	6.92
1 000	57.99	26.19	9.24	6.58

## 2.6 低温 N<sub>2</sub> 吸附结果分析

### 2.6.1 焦样孔隙结构分析

图 9 是焦样的吸附/脱附曲线图,由图可以看出不同热解温度制焦样吸附等温线符合 IUPAC 定义的 II 型吸附等温线<sup>[32]</sup>。吸附曲线在低压区呈上凸状并存在拐点 B,说明焦样在 B 点前进行单分子层吸附至 B 点时单分子层吸附达到饱和。伴随相对压力上升过 B 点后吸附曲线在中压区缓慢抬升,表示吸附由单层吸附过渡到多层吸附。高压区吸附曲线快速上升,达到饱和压力也未见吸附饱和,吸附曲线趋于无穷,是因为出现毛细凝聚现象。表明不同热解温度的焦样存在从微孔到大孔完整的孔隙系统。

吸附质的毛细凝聚和蒸发相对压力不同时,吸附脱附曲线不重合产生迟滞环,迟滞环的变化可以反映孔隙结构形状<sup>[33]</sup>。焦样迟滞环符合 IUPAC 定义的 H3 型迟滞环特点,说明不同温度的焦样都存在不规则的狭缝型孔。400 ℃ 焦样迟滞环在中压区闭合,说明 400 ℃ 焦样在微孔和介孔区域有盲孔存在。相同检测条件下 700 ℃ 和 1 000 ℃ 焦样的迟滞环不闭合伴随脱附曲线末端有突然下降的现象,表示 700 ℃ 和 1 000 ℃ 焦样存在开口小,内径大的墨水瓶形状孔。

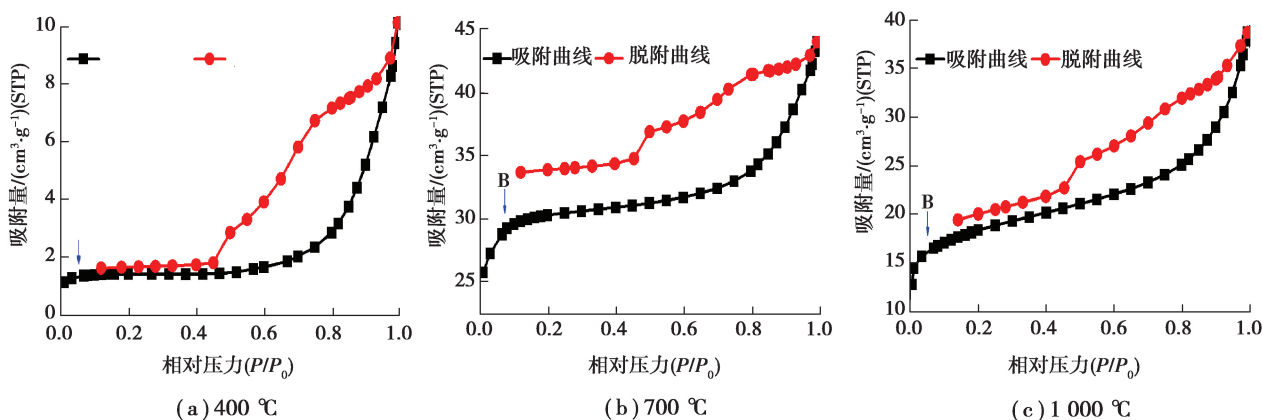


图 9 蒲河褐煤焦样的吸附-脱附曲线图

Fig. 9 Adsorption-desorption curve of Puhe lignite coke sample

### 2.6.2 焦样比表面积及孔径分布分析

焦样比表面积利用 BET 方程计算,焦样孔径利用 BJH 模型获取<sup>[34]</sup>。表 3 是焦样比表面积和孔隙参数表,由表可知随热解温度提高焦样比表面积、孔容积先增大后减小,平均孔径单调递减。分析原因:400 ℃ 热解时由于焦样中盲孔的存在,较低的热解温度挥发分析出效应不强,封闭孔隙没有打开,400 ℃ 焦样比表面积和孔容积最小;700 ℃ 热解时侧链、官能团和低分子化合物裂解共同产生大量挥发物,挥发分大量析出,焦样变得疏松,扩孔效果明显,使焦样封闭的孔隙打开并产生新的孔隙,700 ℃ 焦样的比表面积和孔容积最大;1 000 ℃ 热解时焦样强烈的热缩聚碳骨架坍塌,引发焦样孔隙结构坍塌,同时焦样析出物堵塞孔隙,1 000 ℃ 焦样比表面积和孔容积出现下降。

表 3 蒲河褐煤焦样比表面积和孔隙参数表

Table 3 Specific surface area and pore parameters of Puhe lignite coke samples

温度/℃	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm
400	5.428 8	0.015 691	6.469 2
700	117.063 7	0.068 134	5.943 3
1 000	67.140 8	0.059 883	5.849 8

根据多孔材料孔径的大小 IUPAC 将孔隙定义为:微孔(micropore,  $< 2 \text{ nm}$ );介孔(mesopore,  $2 \sim 50 \text{ nm}$ )和大孔(macropore,  $> 50 \text{ nm}$ )<sup>[35]</sup>,BJH 模型适用于介孔的孔径计算和分布分析<sup>[36]</sup>,本文采用 BJH 模型分析焦样的孔径分布。图 10 是焦样的孔径分布图,由图可以看出:400 ℃焦样在 5~30 nm 区间里存在孔径微分峰值,说明 400 ℃焦样的孔结构以 5~30 nm 介孔为主,400 ℃热解时介孔贡献焦样最大孔容积;700 ℃焦样孔径微分呈现多峰分布,在 2~30 nm 的介孔区域存在孔径微分峰值,在  $< 2 \text{ nm}$  的微孔区域存在半边峰,这表明 700 ℃焦样的大部分孔由介孔和微孔共同组成,焦样的孔容积主要由介孔和微孔贡献;1 000 ℃焦样孔径微分未见明显峰值,孔径微分在微孔区域翘起,介孔和大孔区域孔径微分均高于 400 ℃焦样和 700 ℃焦样,推测 1 000 ℃焦样孔隙结构以微孔为主,介孔大孔同时存在<sup>[37]</sup>。这也暗示热解温度提高有利于褐煤焦样微孔结构发育,与平均孔径随热解温度提高而递减的趋势吻合。

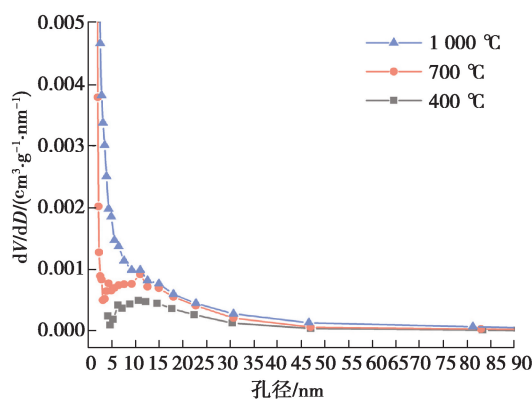


图 10 蒲河褐煤焦样孔径分布图

Fig. 10 Pore size distribution of Puhe lignite coke samples

## 2.7 讨论

褐煤大分子结构表现为芳核结构小,含氧官能团丰富,侧链多且长,褐煤热解就是褐煤富碳、脱氢、脱氧、芳香度增加的过程。热解温度决定了褐煤焦样的结构特征<sup>[38]</sup>,数据表明:400 ℃热解焦样出现炭化,但焦样特征较原煤并不明显;700 ℃焦样特征明显,含氧官能团  $\text{O-H}$ 、 $\text{C=O}$ 、 $\text{C-O}$  迅速减少,炭化作用显著,焦样比表面积和孔容积最大;1 000 ℃焦样则表现出明显石墨化特征。

## 3 结论

1) 提高热解温度促进蒲河褐煤焦样含氧官能团和脂肪族化合物加速分解,提高焦样芳香性。焦样微晶结构随温度升高由无序、缺陷状态向有序石墨化转变,缺陷结构会阻碍焦样的石墨化,1 000 ℃热解时焦样才出现石墨化现象。

2) 蒲河褐煤焦样具有从微孔到大孔完整的孔隙结构,不同温度制焦都有狭缝型孔,700 ℃和 1 000 ℃焦样有墨水瓶状孔存在。焦样比表面积和孔容积随热解温度提高先增加后减少,700 ℃焦样比表面积和孔容积最大。热解温度提高,对孔容积的贡献由介孔为主转向微孔为主,提高热解温度有利于褐煤焦样微孔结构发育。



## 参考文献:

- [1] 朱书全. 褐煤提质技术开发现状及分析[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 1-4.  
Zhu S Q. Development status and analysis of lignite quality improvement technology[J]. Clean Coal Technology, 2011, 17(1): 1-4. (in Chinese)
- [2] 王小华. 不同干燥方式对褐煤物化性质及热转化特性影响[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.  
Wang X H. Effect of different drying methods on the physicochemical properties and thermal conversion characteristics of lignite[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2018. (in Chinese)
- [3] Kun Z, He D M, Guan J, et al. Thermodynamic analysis of chemical looping gasification coupled with lignite pyrolysis[J]. Energy, 2019, 166: 807-818.
- [4] Liang D C, Xie Q, Li G S, et al. Influence of heating rate on reactivity and surface chemistry of chars derived from pyrolysis of two Chinese low rank coals[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, 28(4): 613-619.
- [5] Wang G J, Hou B L, Zhang J, et al. Effect of pressure and H<sub>2</sub> on the pyrolysis characteristics of lignite: Thermal behavior and coal char structural properties[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 135: 1-9.
- [6] Yang X J, Zhang C, Tan P, et al. Properties of upgraded shengli lignite and its behavior for gasification[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(1): 264-274.
- [7] 张小蕊, 邹冲, 赵俊学, 等. XRD 和 Raman 法评估热解气氛中 H<sub>2</sub> 和 CO 对半焦化学结构的影响[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(11): 1288-1297.  
Zhang X R, Zou C, Zhao J X, et al. Effect of H<sub>2</sub> and CO as pyrolysis atmosphere on chemical structure of char by XRD and Raman methods[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2019, 47(11): 1288-1297. (in Chinese)
- [8] 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.  
Liu X F, You J L, Wang Y Y, et al. Raman spectroscopic study on the pyrolysis of Australian bituminous coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(3): 270-276. (in Chinese)
- [9] 段伦博, 赵长遂, 李英杰, 等. 不同热解气氛煤焦结构及燃烧反应性[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2009, 39(5): 988-991.  
Duan L B, Zhao C S, Li Y J, et al. Structure and combustion reactivity of coal char pyrolyzed in different atmospheres[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2009, 39(5): 988-991. (in Chinese)
- [10] He Q Q, Wan K J, Hoadley A, et al. TG-GC-MS study of volatile products from Shengli lignite pyrolysis[J]. Fuel, 2015, 156: 121-128.
- [11] Apicella B, Russo C, Ciajolo A, et al. High temperature pyrolysis of lignite and synthetic carbons[J]. Fuel, 2019, 241: 264-272.
- [12] 孙强, 张彦威, 李谦, 等. 褐煤快速热解半焦理化特性及气化活性[J]. 浙江大学学报(工学版), 2016, 50(11): 2045-2051.  
Sun Q, Zhang Y W, Li Q, et al. Physical and chemical characteristics and gasification reactivity of lignite fast pyrolysis char[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2016, 50(11): 2045-2051. (in Chinese)
- [13] 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.
- [14] 邱海鹏, 郭全贵, 宋永忠, 等. 石墨材料导热性能与微晶参数关系的研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 36-40.  
Qiu H P, Guo Q G, Song Y Z, et al. Study of the relationship between thermal conductivity and microcrystalline parameters of bulk graphite[J]. New Carbon Materials, 2002, 17(1): 36-40. (in Chinese)
- [15] Lu L, Sahajwalla V, Kong C, et al. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals[J]. Carbon, 2001, 39(12): 1821-1833.
- [16] Zhang Y D, Kang X J, Tan J L, et al. Influence of calcination and acidification on structural characterization of Anyang anthracites[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(11): 7191-7197.
- [17] 湛文龙, 孙崇, 余盈昌, 等. 高炉焦炭石墨化过程中的微观组织和冶金性能演变[J]. 工程科学学报, 2018, 40(6): 690-696.  
Zhan W L, Sun C, Yu Y C, et al. Evolution of coke microstructure and metallurgical properties during graphitization in a blast furnace[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(6): 690-696. (in Chinese)
- [18] 刘冬冬, 高继慧, 吴少华, 等. 热解过程煤焦微观结构变化的 XRD 和 Raman 表征[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(7): 39-45.

- Liu D D, Gao J H, Wu S H, et al. XRD and Raman characterization of microstructure changes of char during pyrolysis[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 48(7): 39-45.(in Chinese)
- [19] Abdelsayed V, Shekhawat D, Smith M W, et al. Microwave-assisted pyrolysis of Mississippi coal; a comparative study with conventional pyrolysis[J]. Fuel, 2018, 217: 656-667.
- [20] Xu Y M, Chen X, Wang L, et al. Progress of Raman spectroscopic investigations on the structure and properties of coal[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2020, 51(9): 1874-1884.
- [21] Quirico E, Rouzaud J N, Bonal L, et al. Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy: Progress and problems[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61(10): 2368-2377.
- [22] Potgieter-Vermaak S, Maledi N, Wagner N, et al. Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2011, 42(2): 123-129.
- [23] Li X J, Hayashi J I, Li C Z. 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.
- [24] 林丹. 脱灰准东煤加压快速热解煤焦结构和反应性的实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.  
Lin D. Experimental study on the structure and reactivity of demineralized Zhundong coal char rapidly pyrolyzed at elevated pressure[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020. (in Chinese)
- [25] Xie Y F, You J L, Lu L M, et al. Raman spectroscopic study of coal samples during heating[J]. Applied Sciences, 2019, 9(21): 4699.
- [26] 孟德喜. 块状原煤及煤焦热解气化过程中的反应特性和结构演变研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.  
Meng D X. Research on reaction characteristics and structure evolution during pyrolysis and gasification of lump raw coal and coal char[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020. (in Chinese)
- [27] 张金刚, 孙志刚, 郭强, 等. 神府煤热解的结构变化及煤焦加氢反应性研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(2): 129-137.  
Zhang J G, Sun Z G, Guo Q, et al. Structural changes of Shenfu coal in pyrolysis and hydrogasification reactivity of the char[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(2): 129-137.(in Chinese)
- [28] Meng F R, Yu J L, Tahmasebi A, et al. Characteristics of chars from low-temperature pyrolysis of lignite[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(1): 275-284.
- [29] Solomon P R, Carangelo R M. FT-i.r. analysis of coal; 2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration[J]. Fuel, 1988, 67(7): 949-959.
- [30] Barlow A J, Popescu S, Artyushkova K, et al. Chemically specific identification of carbon in XPS imaging using Multivariate Auger Feature Imaging (MAFI)[J]. Carbon, 2016, 107: 190-197.
- [31] Li Z K, Wei X Y, Yan H L, et al. Insight into the structural features of Zhaotong lignite using multiple techniques[J]. Fuel, 2015, 153: 176-182.
- [32] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [33] Krooss B M, van Bergen F, Gensterblum Y, et al. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 51(2): 69-92.
- [34] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2009.  
Xin Q, Luo M F. Research methods of modern catalysis[M]. Beijing: Science Press, 2009.(in Chinese)
- [35] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.
- [36] Zhang Z L, Yang Z H. Theoretical and practical discussion of measurement accuracy for physisorption with micro- and mesoporous materials[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(10): 1797-1810.
- [37] 吴渊默, 张守玉, 张华, 等. 高温干燥对褐煤孔隙结构及水分复吸的影响[J]. 化工学报, 2019, 70(1): 199-206,429.  
Wu Y M, Zhang S Y, Zhang H, et al. Relationship between pore structure and moisture reabsorption of lignite dewatered by high temperature drying process[J]. CIESC Journal, 2019, 70(1): 199-206,429.(in Chinese)
- [38] Yang X Q, Zhu K W, Yue X M, et al. Porous solids by the pyrolysis of residue obtained after NaOH extraction of lignite[J]. Journal of Porous Materials, 2018, 25(3): 897-904.