

DOI: 10.11949/0438-1157.

炼焦煤结构动态演变对成焦行为及焦炭质量影响机制研究

申岩峰^{1,2}, 苗国鹏^{1,2}, 崔贝贝^{1,2}, 王美君^{1,2}, 常丽萍^{1,2}

(¹ 太原理工大学化学与化工学院, 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: 炼焦煤成焦的本质是煤大分子在热场驱动下的动态演变与重组。本研究以 16 种不同变质程度炼焦煤为对象, 综合运用¹³C NMR、Raman 光谱、TG 及 40 kg 试验焦炉等手段, 分析煤质特性、成焦特性及焦炭质量, 并构建“煤大分子结构—共价键断裂与重组—胶质体流动与膨胀演化—焦炭微观结构与宏观质量”的全链条关联机制。研究发现, 400–500 °C 区间 C_{al}–C_{al} 键的断裂是生成液相产物的关键, 而煤化程度增加会驱动芳香结构扩展、交联键由脂肪桥键向 C_a–C_a 转变。膨胀压力对焦炭质量存在双重作用机制: 适度的膨胀压力可压缩芳香碳层间距、促进缺陷修复, 显著提高焦炭石墨化程度与机械强度; 当压力升高至 136–170 kPa 时, 抗碎强度及反应后强度等指标最优; 膨胀压力超过该区间临界值会阻碍焦炭正常收缩, 劣化焦炭质量。揭示了膨胀压力的转变边界, 为精细化配煤技术发展及焦炭质量精准调控提供了重要的理论支撑。

关键词: 炼焦煤; 煤质特性; 结构演变; 成焦过程; 焦炭质量

中图分类号: TQ 520.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-13

Study on influencing mechanism of dynamic coal structural evolution of coking coal on coking process and coke quality

SHEN Yanfeng^{1,2}, MIAO Guopeng^{1,2}, CUI Beibei^{1,2}, WANG Meijun^{1,2}, CHANG Liping^{1,2}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; ² Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: The essence of coking is the thermal-driven dynamic evolution and reorganization of coal macromolecules. Using sixteen coking coals of different ranks, this study employed ¹³C NMR, Raman spectroscopy, thermogravimetry (TG), and a 40 kg pilot coke oven to analyze coal properties, coking characteristics, and coke quality. A comprehensive mechanism of coal macromolecular structure, covalent bond cleavage and recombination, fluidity and swelling evolution of metaplast, and coke microstructure and macroscale quality was established. The results indicate that the cleavage of C_{al}–C_{al} bonds in 400–500 °C range is critical for the formation of liquid-phase products, while an increase in coalification degree drives the expansion of aromatic structures and a transition of cross-linking bonds from aliphatic bridges to C_a–C_a linkages. Based on this study, a dual mechanism of swelling pressure on coke quality is revealed. Moderate swelling pressure markedly improves coke graphitization

收稿日期: 2026-04-15 修回日期: 2026-06-07

通信作者: 常丽萍(1964—), 女, 博士, 教授, lpchang@tyut.edu.cn

第一作者: 申岩峰(1990—), 男, 博士, 讲师, shenyanfeng@tyut.edu.cn; 苗国鹏(1999—), 男, 博士研究生, 252992281@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378291, 22278295)

引用本文: 申岩峰, 苗国鹏, 崔贝贝, 王美君, 常丽萍. 炼焦煤结构动态演变对成焦行为及焦炭质量影响机制研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–13

Citation: SHEN Yanfeng, MIAO Guopeng, CUI Beibei, WANG Meijun, CHANG Liping. Study on influencing mechanism of dynamic coal structural evolution of coking coal on coking process and coke quality[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–13

and mechanical strength by compressing aromatic carbon interlayer spacing and promoting defect healing. When the expansion pressure rises to 136 – 170 kPa, indicators such as crushing strength and post-reaction strength are optimal; if the expansion pressure exceeds the critical threshold of this range, it hinders the normal contraction of the coke and deteriorates its quality. This reveals the transition boundary of expansion pressure, providing important theoretical support for the development of refined coal blending techniques and the precise control of coke quality.

Keywords: coking coal; coal property; structural evolution; coking process; coke quality

引 言

“高炉-转炉”长流程生产仍然是我国的主流钢铁生产工艺^[1],焦炭作为长流程炼钢的重要原料,在未来长周期内仍存在重大的产业需求。优质炼焦煤资源日益减少,炼焦煤的整体质量呈下降趋势。“双碳”背景下钢铁行业高质量发展对焦炭质量提出了更高要求^[2],焦化企业必须增加优质炼焦煤用量,使企业生产成本大幅提高。配煤技术的开发可保护稀缺优质炼焦煤,又可实现焦化企业降本增效。实现高效合理配煤需深度挖掘不同种类炼焦煤的煤质特点,对炼焦煤进行科学评价,并结合成焦特性及焦炭质量,进行精细化开发与利用。

传统煤质评价指标如工业分析、元素分析、镜质组反射率、黏结指数和胶质层指数等,大多反映炼焦煤的静态性质,难以揭示成焦过程中的动态转变^[3-5]。经验配煤技术的局限性具体体现为:灰分仅代表含量,无法区分矿物质的分散度和催化作用差异^[6];挥发分仅反映热解产物总量,不能揭示热分解行为;元素分析不能区分有机组成和无机组成^[7];黏结指数和胶质层指数与焦炭强度之间并非简单的线性关系^[8-9];吉氏流动度和奥阿膨胀度无法对不具热塑性的煤进行准确区分^[10-14]。现行捣固炼焦工艺中配入大量弱黏煤仍能生产出合格焦炭的实践^[15],也暴露出上述指标的片面性。焦化企业受资源地域和炉型制约,缺乏普适性配煤理论,特殊炼焦实践已突破传统认知^[16]。

因此,必须从煤的分子结构和热解过程入手,建立煤质与焦炭质量的内在关联。借助高分辨率透射电镜(HRTEM)、X射线衍射(XRD)和固体核磁共振(NMR)等技术,研究者已能清晰看到,从半焦到焦炭,碳微晶由无序到有序生长:芳香片层的横向尺寸 La 和堆垛高度 Lc 随温度升高而增大,层间距 d_{002} 逐渐减小,石墨化程度不断提升^[17-18]。碳微晶尺寸越大、取向越好,焦炭的反应后强度(CSR)通常越高,反应性(CRI)则越低^[19]。

热解初期,桥键断裂导致交联密度下降,煤粒软化熔融形成塑性体;温度继续升高后,缩聚反应加剧又使交联密度回升,塑性体固化转变为半焦。煤基体“软化-流动-固化”的过程,决定了煤颗粒间的黏结效果和焦炭的致密程度^[6-7]。焦煤因为芳香度适中、交联密度较低,热解时能够形成流动性良好的塑性层,有利于各向异性光学组织的发展,进而提高焦炭强度;而气煤或瘦煤的塑性明显不足,黏结性较差,生成的焦炭各向同性组织更多,质量也较差^[5]。

基于“结构决定性能”的核心思路,本课题组^[20]提出了“衍沟成焦机理”,强调煤的成焦特性根本上是由其分子结构特征决定的,热解环境则通过影响化学键断裂、分子迁移及碳基质重组等环节来调控最终的焦炭质量。这一机理为理解不同煤种成焦行为的差异提供了统一的理论基础,也为配煤优化和工艺调控指明了方向。在当前优质炼焦煤资源日益紧张背景下,深入揭示煤分子结构演变对成焦行为的影响机制,建立起从分子结构到宏观性能的定量关联模型,对于高效利用稀缺煤资源、精准控制焦炭质量,具有重要的理论价值与实践意义。因此,突破传统静态指标的局限,从煤大分子结构特性出发,深入解析煤热解过程中的共价键断裂与重组规律、流动性与膨胀性的演化机制,建立煤质特性-成焦过程-焦炭质量的全链条关联,对科学评价炼焦煤、发展精细化配煤技术、实现焦炭质量精准预测具有重要意义。

基于上述认识,本研究利用¹³C NMR、FTIR、Raman、TG等多种现代分析表征手段,系统研究16种不同变质程度炼焦煤的大分子结构特性、热解行为、流动性与膨胀性演化规律,揭示煤结构参数与成焦过程特征参数之间的关系,阐明成焦过程参数与焦炭孔隙结构、冷热强度之间的内在联系,最终明确从煤结构到成焦行为再到焦炭质量的全流程内在关系,为实现精细化配煤与焦炭质量精准控制提供理论依据和技术支撑。

1 实验材料和方法

(ZNM)、气煤(QM1~QM3)、1/3焦煤(1/3JM)、肥煤(FM1、FM2)、焦煤(JM1~JM6)、瘦煤(SM1~SM3),破碎、筛分得到不同实验所需煤样。煤样的基础分析数据如表1所示。

1.1 煤样的选取与制备

选用16种不同变质程度的炼焦煤,包括中黏煤

表1 煤样的基础分析数据

Table 1 Basic analysis data of coal samples

样品名称	工业分析/wt. %			全硫/wt. %	元素分析/wt. %, daf				G	Y/mm	R _{max} /%
	M _{ad}	A _d	V _{daf}		C	H	N	O*			
SM1	0.66	9.95	13.98	0.35	91.59	4.09	1.57	2.37	15	/	1.99
SM2	0.65	10.01	15.64	0.42	90.53	4.24	1.50	3.26	11	/	1.93
SM3	0.70	9.48	16.78	0.34	90.22	4.28	1.49	3.63	52	10.5	1.72
JM1	0.72	10.26	17.97	0.49	89.90	4.37	1.40	3.78	80	14.0	1.61
JM2	0.48	10.09	19.55	2.45	88.96	4.47	1.30	2.55	80	15.5	1.47
JM3	0.70	10.26	20.69	0.86	89.59	4.51	1.40	3.53	82	16.5	1.46
JM4	0.78	10.50	22.47	1.14	88.58	4.58	1.44	4.12	79	15.5	1.38
JM5	0.49	11.13	23.02	0.64	89.12	4.76	1.46	3.94	90	18.0	1.37
JM6	0.76	10.56	27.08	1.15	88.23	4.84	1.54	4.10	93	23.0	1.18
FM1	0.83	7.26	30.37	1.95	87.72	6.11	1.54	2.52	99	31.0	1.11
FM2	0.76	10.00	32.04	0.93	86.78	5.02	1.43	5.73	91	23.5	1.01
1/3JM	1.33	10.04	33.37	0.65	85.96	5.08	1.55	6.69	85	18.0	0.99
QM1	1.90	10.43	35.88	0.71	84.10	5.11	1.56	8.43	66	12.0	0.82
QM2	2.16	6.48	36.83	0.47	84.48	5.16	1.61	8.23	75	14.0	0.84
QM3	2.06	8.99	40.74	0.43	84.47	5.58	2.05	7.42	86	16.0	0.81
ZNM	1.75	6.39	38.51	0.41	82.41	5.21	1.47	10.47	25	10.0	0.65

注:ad代表空气干燥基,d代表干燥基,daf代表干燥无灰基,*代表差减,G为黏结指数,Y为胶质层指数,R_{max}为最大镜质体反射率。

1.2 流动性和膨胀性的测定

分别根据国家标准 GB/T 25213—2010 和 GB/T 5450—2014 测定煤样的吉氏流动度和奥阿膨胀度。分别得到5个流动特性参数:最大流动度(MF)、软化温度(T_s)、固化温度(T_f)、塑性区间(ΔT)和最大流动度温度(T_{max});5个膨胀特性参数:软化温度(T₁)、开始膨胀温度(T₂)、固化温度(T₃)、最大收缩度(a)和最大膨胀度(b)。结果如表2所示。

利用炼焦煤膨胀压力和膨胀位移检测装置^[21]对各煤样的膨胀压力和膨胀位移进行测试。反应器为高50 cm,内径5 cm的不锈钢管,上端是连接压力与位移测试传感器的活塞。为模拟工业炼焦用煤粒度,取0 mm~0.5 mm煤样与0.5 mm~3 mm煤样的质量比为4:6的煤样30 g,按照水煤质量比1:10均匀混合制样后放入反应容器中。从室温以3 °C/min升温至600 °C,得到煤样塑性层膨胀压力。

1.3 焦炭的制备

采用JL-40-2型40 kg试验焦炉进行炼焦实验。单次用煤量为44.44 kg,煤中水分控制在10%,细度

控制在74.6%,调节煤样堆密度为750 kg/m³。将焦炉预先升温至800 °C,装入煤料并控制加热,使焦饼中心温度在17.5 h时达到950 °C。将冷却后的焦炭破碎、筛分,分别参照国家标准 GB/T 2006—2008 和 GB/T 4000—2017 测定焦炭的抗碎强度(M₄₀)、耐磨强度(M₁₀)、反应性(CRI)和反应后强度(CSR)。结果如表3所示。

1.4 分析表征方法

采用瑞士 Bruker 公司生产的 AVANCE III TM 600 MHz 型核磁共振谱仪采集煤样¹³C NMR 谱图。碳的共振频率为151.01 MHz,交叉极化接触时间为2 ms。为消除芳香碳信号旋转边带,数据采集前加上4个间隔不等的π脉冲形成TOSS序列;采用德国 NETZSCH—STA 409 C 型热分析仪分析煤样热失重情况,以3 °C/min的升温速率升温至1000 °C,载气为氩气,纯度为99.999%,流速为100 mL/min;采用英国 RENISHAW LTD 生产的 inVia 型激光拉曼光谱仪采集煤样及焦炭样品的 Raman 谱图,激发光源为氦离子激光器,激光输出功率1 mW,激光波长为

表2 煤样的流动度和膨胀度特性参数

Table 2 Gieseler fluidity and Audiberts-Arnu dilatation parameters of coal samples

样品名称	吉氏流动度参数						奥阿膨胀度参数				
	$T_s/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	MF dd/min	lgMF	a/%	b/%	$T_1/^{\circ}\text{C}$	$T_2/^{\circ}\text{C}$	$T_3/^{\circ}\text{C}$
SM1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
SM2	/	/	/	/	/	/	11	/	441	/	485
SM3	/	/	/	/	/	/	27	/	418	/	465
JM1	462	487	502	40	12	1.08	31	-3	400	449	488
JM2	450	485	508	58	23	1.36	30	-6	389	442	482
JM3	442	483	508	66	150	2.18	29	0	382	435	479
JM4	433	477	507	74	150	2.18	29	-9	379	435	470
JM5	430	473	509	79	750	2.88	32	28	363	418	470
JM6	412	461	502	90	1800	3.26	32	65	344	403	470
FM1	400	460	504	104	13000	4.11	34	188	331	380	449
FM2	402	459	496	94	14000	4.15	32	72	329	397	452
1/3JM	415	456	488	73	900	2.95	36	12	353	408	449
QM1	414	445	469	55	60	1.78	36	-32	355	416	437
QM2	405	446	471	66	200	2.30	42	-22	359	409	437
QM3	404	442	472	68	650	2.81	35	3	340	397	435
ZNM	/	/	/	/	/	/	38	/	375	/	446

表3 焦炭质量指标

Table 3 Quality indices of coke samples

样品名称	$M_{40}/\%$	$M_{10}/\%$	CRI/%	CSR/%
SM1-J	/	/	/	/
SM2-J	/	/	/	/
SM3-J	/	/	31	30.9
JM1-J	86.9	6.9	17.6	66.6
JM2-J	81.0	13.8	33.1	34.8
JM3-J	85.7	7.9	11.3	73.8
JM4-J	88.2	8.2	21.3	61.1
JM5-J	87.5	6.0	12.5	76.8
JM6-J	87.8	7.5	20.5	63.6
FM1-J	82.6	9.9	29.8	42.5
FM2-J	80.9	7.7	28.8	54.7
1/3JM-J	79.5	6.8	40.3	37.2
QM1-J	69.8	14.7	35.3	40.7
QM2-J	60.9	13.8	53.6	18.6
QM3-J	35.8	18.2	/	/
ZNM-J	/	/	/	/

514.5 nm, 仪器系统的分辨率为 2 μm , 扫描范围为 800~1800 cm^{-1} ; 在德国 Bruker 生产的 Invenio-R 型红外光谱仪上采集 FTIR 谱图, 采用 KBr 压片法制备样品, 扫描波数为 4000~400 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次^[22-23], 计算红外结构参数芳香度(f_a), 支链化程度(CH_2/CH_3)^[24]; 采用美国 Micromeritics 的 ASAP2460

静态氮吸附仪对焦炭样品孔隙结构进行分析, 利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面积(S_{BET}); 用 Accupyc II 型真密度测定仪测定焦炭真密度, 采用气体置换法测定样品体积, 所用气体为高纯氮气, 通过气体扩散前后的压力计算出样品的体积, 用样品质量除以体积得到真密度, 焦炭的表观密度由焦炭的质量和体积计算得到。

1.5 参数相关性分析方法

为探究煤大分子结构参数与煤化程度、过程指标以及焦炭质量等之间的关联规律, 本文基于煤化学理论采用曲线拟合的方法进行分析。由于 16 种煤的煤化程度跨度较大, 这些参数之间并不是简单的线性相关, 因此采用的分析方法包括两种: 线性模型与二次多项式模型, 两种模型均通过最小二乘法求解。

线性拟合采用方程: $y=a+bx$, 二次多项式拟合采用方程 $y=a+b_1x+b_2x^2$, 使用决定系数 R^2 作为拟合优度评估指数, 取值在 0~1 之间, 越接近 1 拟合效果越好。数学上, R^2 等于实测 y_i 与模型预测值 $\bar{y}_i$ 之间皮尔逊相关系数 $r(y_i, \bar{y}_i)$ 的平方。

2 结果与讨论

2.1 煤大分子结构特性解析

构成煤大分子结构的共价键种类仅有十几

种^[25],其断裂和重组行为直接影响煤基体转变过程的宏观特性。对核磁谱图进行分峰拟合得到16中碳结构参数:脂肪族甲基(f_{al}^1),芳香甲基(f_{al}^a),脂肪族C(2)(f_{al}^2),亚甲基(f_{al}^3),次甲基(f_{al}^4),季碳(f_{al}^5),氧亚甲基(f_{al}^{O1}),氧甲氧基(f_{al}^{O2}),正氧芳族质子化碳(f_{ar}^{O1}),正氧芳香支化碳(f_{ar}^{O2}),芳香质子化碳(f_{ar}^H),芳香桥头碳(f_{ar}^B),烷基化芳香碳(f_{ar}^S),酚和酚醚(f_{ar}^{O3}),羧基碳(f_a^{C1}),羰基碳(f_a^{C2}),根据每种碳原子周边结构特性将碳原子类型延伸为共价键种类,进一步计算出10种碳结构参数^[16,26-28]:脂碳含量(f_{al}),芳碳含量(f_{ar}),芳香度(f_{ar}/f_{ar}),非质子化碳(f_{ar}^N),芳环取

代度(δ),芳香桥碳百分数(X_b),芳香簇中平均碳原子数(C_a),每个芳香团簇上桥键和环数($B.L$),每个芳香团簇上支链数($S.C$),桥式亚甲基链所占比例(P_o)。结果见表4、5。

由表4和表5可知随煤化程度的增加,脂肪碳的含量逐渐降低,芳香碳含量逐渐升高,说明随着煤化程度升高,芳香环缩合度增加。从ZNM到SM1,煤样 f_{al}/f_{ar} 及 δ 整体呈现减小趋势, f_{ar}^N 、 X_b 和 C_a 均有上升趋势。这也说明随着煤化程度升高,芳香环缩合度增加,侧链减少,芳香簇增大。

表4 16种煤样不同类型碳结构含量

Table 4 Content of different types of carbon structures in 16 coal samples

样品	碳类型含量(%)															
	f_{al}^1	f_{al}^a	f_{al}^2	f_{al}^3	f_{al}^4	f_{al}^5	f_{al}^{O1}	f_{al}^{O2}	f_{ar}^{O1}	f_{ar}^{O2}	f_{ar}^H	f_{ar}^B	f_{ar}^S	f_{ar}^{O3}	f_a^{C1}	f_a^{C2}
SM1	1.25	3.89	0.91	1.26	1.35	2.39	1.35	1.74	5.80	8.39	24.21	25.49	14.17	4.81	2.14	0.85
SM2	1.97	3.30	2.28	1.51	1.63	1.90	1.15	0.11	1.69	8.59	22.33	24.89	18.44	6.93	3.16	0.11
SM3	2.21	3.89	1.23	1.52	0.70	0.93	0.48	0.53	1.01	4.04	29.64	24.54	16.89	8.35	2.81	1.21
JM1	1.75	4.57	1.58	1.72	0.90	0.80	0.51	0.64	0.65	5.90	28.20	23.88	19.37	7.04	2.27	0.22
JM2	2.40	5.70	3.80	2.10	1.78	0.86	0.53	0.65	1.72	3.29	24.28	23.61	16.30	9.70	2.87	0.42
JM3	2.05	5.55	1.99	2.35	1.85	1.26	0.68	1.13	1.13	5.72	26.19	19.91	17.76	8.68	3.30	0.44
JM4	2.98	4.93	2.86	1.83	2.48	1.43	0.96	0.70	0.91	7.73	22.95	21.42	16.40	8.54	3.46	0.43
JM5	2.38	5.25	3.96	2.02	1.90	1.78	0.79	0.91	0.58	4.14	26.59	21.54	15.77	9.39	2.45	0.54
JM6	2.48	7.36	4.28	2.61	2.60	2.37	1.93	0.26	2.34	8.19	20.03	21.20	13.02	8.94	1.69	0.69
FM1	1.90	6.30	3.33	2.16	0.95	1.54	1.03	0.85	3.21	7.61	23.55	22.08	15.52	7.07	1.30	1.59
FM2	4.17	5.41	6.09	2.40	1.26	1.79	0.89	0.71	1.89	3.58	22.63	21.28	15.13	11.01	1.67	0.08
1/3JM	2.43	5.48	4.58	2.80	2.61	2.98	1.91	0.72	1.80	6.02	19.34	16.90	14.35	12.10	5.43	0.57
QM1	3.40	5.39	6.42	2.80	2.71	2.28	0.67	0.56	1.40	7.82	18.89	16.87	13.76	13.25	3.36	0.41
QM2	4.45	5.64	6.96	3.26	2.20	2.12	1.02	0.62	2.86	9.27	17.58	15.64	13.66	12.68	1.78	0.26
QM3	5.96	4.99	10.25	3.67	3.56	2.01	2.13	0.92	2.57	9.12	16.56	12.52	12.34	11.87	0.88	0.67
ZNM	5.19	5.52	8.40	3.81	2.47	1.93	0.91	0.51	3.24	9.92	17.70	13.42	12.00	12.73	1.87	0.39

基于元素分析^[29]、FTIR谱图^[30-31]和核磁谱图^[16]分别计算了16种煤样的芳香度,如图1所示。基于红外分析表征与元素分析计算得到的煤样芳香度高度一致;由核磁谱图计算得到的煤样芳香度比依据前两种方法计算得到的煤样芳香度低0.05左右,整体上仍然具有高度一致性($R^2=0.85$)。上述结果证明由红外分析技术及固体核磁分析技术来表征煤的结构特性具有可靠性及实用性。

基于煤的 ^{13}C NMR参数,并结合FTIR、Raman分析技术,关联了不同煤化程度煤的结构特性。将拉曼光谱谱图拟合成10个高斯峰^[32-33]得到表征煤中不同碳结构的参数信息,G峰与D峰的峰位差(P_{G-D})表示煤的石墨化程度,D峰与G峰的面积比(A_D/A_G)表

示煤中大于6个苯环芳香结构的相对含量,S峰与G峰的面积比(A_S/A_G)反映煤结构的交联程度, G_R , V_R , V_L 为G峰与D峰之间重叠峰拟合得到的含有3~5个苯环结构的振动吸收峰, $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$ 表示煤中小环与大环的相对比例。

图2(a)表明低煤化程度煤的大分子结构中 CH_2 含量显著高于 CH_3 ,表明脂肪支链支化程度较低,随着煤化程度的增加,亚甲基链长度逐渐缩短,在 $R_{\max}=1.6\%\sim 1.72\%$ 附近达到了最低值,而更高煤化程度煤中 CH_2 略有上升,这与长链亚甲基结构向芳香结构单元之间的亚甲基桥键结构转变相关。图2(b)显示低中煤化程度煤中芳基-烷基醚键波动缓慢上升,从元素分析来看,氧元素随煤化程度增加而降

表5 16种煤样碳结构参数

样品	f_{al}	f_{ar}	f_{al}/f_{ar}	f_{ar}^N	δ	X_b	C_a	$B.L.$	$S.C.$	P_o
SM1	14.14	82.87	0.17	44.46	0.40	0.37	18.56	6.28	1.15	0.84
SM2	13.86	82.88	0.17	50.26	0.43	0.34	17.14	6.28	1.09	0.85
SM3	11.49	84.49	0.14	49.79	0.36	0.31	15.45	4.43	1.11	0.80
JM1	12.47	85.04	0.15	50.29	0.39	0.30	15.21	4.76	1.13	0.81
JM2	16.87	79.39	0.23	49.60	0.39	0.32	15.98	4.64	1.64	0.74
JM3	17.81	78.89	0.21	46.35	0.42	0.27	13.72	4.44	1.31	0.77
JM4	18.16	77.96	0.23	46.36	0.43	0.31	15.45	5.09	1.57	0.76
JM5	19.00	78.01	0.24	46.69	0.38	0.29	14.69	4.19	1.44	0.74
JM6	23.89	73.72	0.32	43.16	0.44	0.34	16.78	5.15	2.24	0.70
FM1	18.07	79.04	0.23	44.68	0.42	0.32	16.18	5.16	1.68	0.75
FM2	22.74	75.52	0.30	47.42	0.42	0.30	15.19	4.43	1.93	0.70
1/3JM	23.51	70.50	0.33	43.34	0.49	0.27	13.48	5.04	1.51	0.77
QM1	24.22	72.00	0.34	43.89	0.50	0.27	13.44	5.12	1.64	0.76
QM2	26.27	71.69	0.37	41.98	0.54	0.26	13.13	5.20	1.85	0.74
QM3	33.48	64.97	0.52	36.73	0.55	0.23	11.75	4.51	1.98	0.70
ZNM	28.73	69.00	0.42	38.14	0.55	0.24	12.01	4.73	1.86	0.72

低,推断煤中氧元素的赋存形态由烷基-烷基醚键向芳基-烷基醚键转变,稳定性增加;在高煤化程度煤中,芳基-烷基醚键的含量陡然上升,表明煤化程度的跃变。图2(c)显示侧支芳香碳与煤大分子结构中的 $C_{ar}-C_{ar}$ 和 $C_{ar}-C_{al}$ 有关,随着煤化程度的增加,以

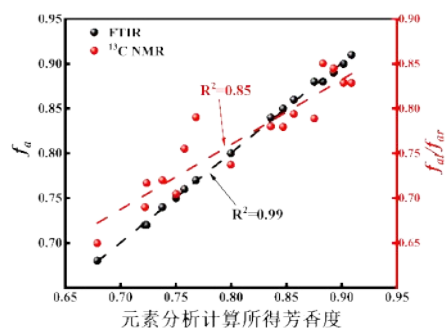


图1 元素分析、FTIR谱图和核磁谱图计算的煤样芳香度
Fig.1 Aromaticity of coal samples calculated from elemental analysis, infrared spectroscopy, and NMR spectroscopy

$C_{ar}-C_{ar}$ 交联键连接的联苯结构以及以亚甲基桥键连接的芳香团簇的含量增加,提高了煤结构的热稳定性;而氧接芳香碳包含芳基-芳基醚和芳基-烷基醚两种结构^[16],结合图2(b)的结果,证明煤化程度越高,氧元素的赋存形态主要为芳基-烷基醚结构。图2(d)表明芳环取代度随着煤化程度的增加而下降,在高煤化度区域略有上升。低煤化程度煤中交联键主要为脂肪桥键和烷基醚键,随着煤化程度增加,脂肪侧链逐步脱落,使得这部分取代基团减少;高煤化程度煤中 $C_{ar}-C_{ar}$ 交联键的形成,提高了芳香单元的取代程度。

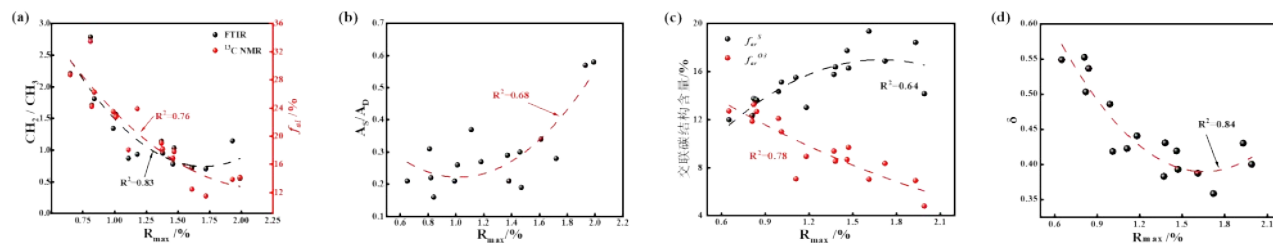


图2 煤中碳结构参数与煤化程度的相关性:(a)脂肪结构含量及脂肪链支化度随煤化程度的变化;(b)煤中醚键交联结构含量随煤化程度的变化;(c)煤大分子中交联结构随煤化程度的变化;(d)煤大分子芳环取代度随煤化程度的变化

Fig.2 Correlation between carbon structure content in coal and coalification degree: (a) Evolution of aliphatic structure content and aliphatic chain branching degree with coalification degree; (b) Evolution of ether cross-linked structure content in coal with coalification degree; (c) Evolution of cross-linked structures in coal macromolecules with coalification degree; (d) Evolution of aromatic ring substitution degree in coal macromolecules with coalification degree

图3(a)显示 P_{C-P} 随煤化程度线性下降,证明了高煤化程度煤大分子结构由于芳香片层的生长而表现出类石墨结构的特征; A_b/A_c 随煤化程度的加深逐渐变小表明高煤化程度煤中芳香结构含量丰富,决定了其高化学稳定性^[34-36]。图3(b)显示了煤大分子结构中质子化芳香碳(f_{ar}^H)和芳环桥头碳(f_{ar}^B)随煤化程度的变化趋势。高煤化程度煤中芳香片层的

缩合程度更高,苯环周边的取代基团逐步脱落,使得质子化程度更高;芳香片层间通过缩聚反应得以扩展延伸,从而使得煤结构单元中芳香结构生长。通过与多环芳烃模型化合物的结构参数进行比较,可以从图3(c)的计算结果得出,低煤化程度烟煤的平均结构单元为2~3元苯环,中阶烟煤的平均结构单元为3~5元苯环,高阶烟煤的平均结构单元为5~

7元苯环。

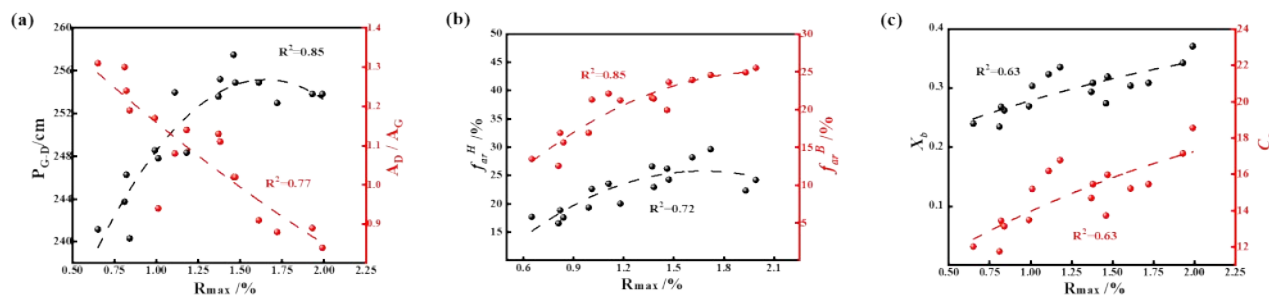


图3 煤分子芳香结构与煤化程度的相关性:(a)煤基体芳香化程度随煤化程度的变化;(b)质子化芳香碳和芳环桥头碳随煤化程度的变化;(c)煤结构单元大小随煤化程度的变化

Fig.3 Correlation between aromatic structure of coal molecules and coalification degree: (a) Evolution of coal matrix aromatization degree with coal rank; (b) Evolution of protonated aromatic carbon and aromatic bridgehead carbon with coalification degree; (c) Evolution of coal structural unit size with coalification degree

2.2 煤基体热分解行为解析

为消除水分蒸发和固有灰分对有机质热解行为表征的干扰,以下所有热失重分析的失重量均换算为干燥无灰基下的剩余质量百分数。

图4的结果说明煤基体的热失重主要是由于脂肪结构的分解、脱落、逃逸造成的。此外,总失重量略高于脂肪结构含量,这表明部分芳香结构也脱离煤基体。但是结合文献[16]的分析结果,芳香结构是以完整单元的形式从煤基体中挥发,并不存在化学键的断裂。对煤样的DTG曲线进行分峰拟合,可以获得每个温度区间内的共价键断裂的类型和数量,通过六峰解谱法获得表征煤样分解过程的6个子峰,每个子峰的化学归属以及各类化学键断裂的温度范围参考文献[16]。

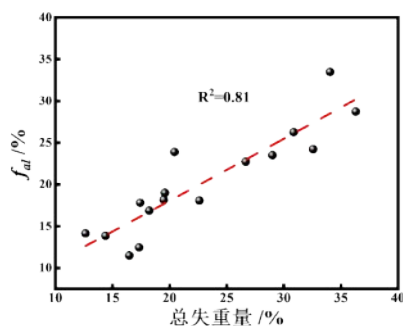


图4 煤大分子中脂肪结构含量与总失重量的相关性

Fig.4 Correlation between aliphatic structure content and total weight loss in coal macromolecules

300 °C 之前,煤中结合水释放,羰基和羧基分解, H_2O 和 CO_2 等开始从煤基体中逃逸,从而引起轻微的失重,在此温度区间内煤基体几乎不发生分

解。300~400 °C, $C_{al}-O$, $C_{al}-S$, $C_{al}-N$, $S-S$ 等共价键发生断裂,与煤基体中 f_{al}^{O1} 和 f_{al}^{O2} 有关;图5(a)显示了 $C_{al}-O$ 含量与 300~400 °C 煤基体失重量的相关性。表明 $C_{al}-O$ 含量越高,该温度区间内的失重量越大, $C_{al}-O$ 的断裂可能造成烷基-烷基醚和芳基-烷基醚等结构发生分解从而脱离煤基体引起失重。400~500 °C, $C_{al}-C_{al}$, $C_{al}-H$, $C_{ar}-N$ 等共价键发生断裂,与煤结构中的 $f_{al}^1 \sim f_{al}^5$ 相关,此时结构单元之间的亚甲基桥键等交联结构开始发生分解,形成分子量不均一的游离碎片,煤大分子结构开始剧烈分解。结果表明 $C_{al}-C_{al}$ 是此温度区间内煤基体分解的主要反应位点(相关系数高达 0.92)。500~600 °C, $C_{ar}-O$, $C_{ar}-C_{al}$ 等共价键发生断裂,与煤结构中 f_{ar}^{O3} , f_{ar}^S 和 f_{al}^a 相关,结构单元之间的交联桥键继续分解,煤基体失重量在 4.5~6.5% 之间,但是由于小分子自由基的消耗且逐渐匮乏,使得分解形成的游离碎片难以被稳定下来,从而交联缩合成为分子量更大的碎片,即半焦的前驱体。700 °C 左右,碳酸盐发生分解释放 CO_2 引起失重。热解温度高于 740 °C 之后,芳环结构发生缩聚,形成半焦。600~1000 °C,缩聚反应占主导,煤基体的失重与氢气释放有关。

2.3 基于共价键解离行为的流动性解析

图6显示了 300~400 °C 煤基体总失重量与奥阿膨胀仪所测收缩度 a 值的相关性。在 300~400 °C 内挥发分释放量越多,煤基体收缩程度越大。此时,虽然煤大分子整体结构并未被破坏,但仍然分解产生了少量分子量不均一的游离碎片,受其相变温度的影响呈现出固、液、气三相分布,煤基体开始由弹性向黏性转变。

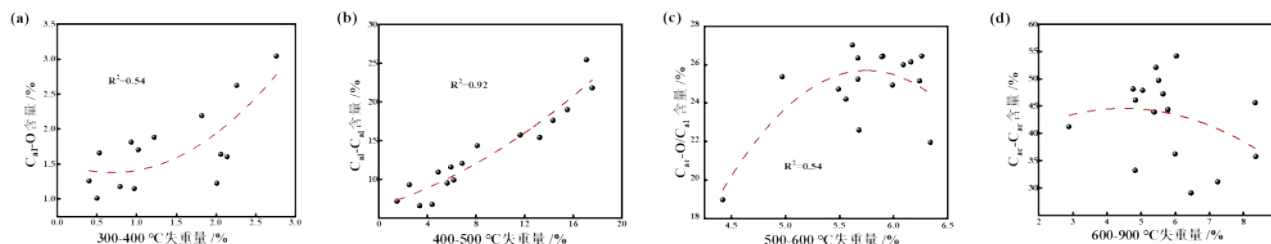


图5 煤中各类碳结构与不同温度区间失重量的相关性;(a)煤中 $C_{al}-O$ 总量与300~400 °C热失重行为的相关性;(b)煤中 $C_{al}-C_{al}$ 总量与400~500 °C热失重行为的相关性;(c)煤中 $C_{ar}-O/C_{al}$ 总量与500~600 °C热失重行为的相关性;(d)煤中 $C_{ar}-C_{ar}$ 总量与600~1000 °C热失重行为的相关性

Fig.5 Correlation between various carbon structures in coal and weight loss in different temperature intervals: (a) Correlation between total $C_{al}-O$ content in coal and thermal weight loss behavior at 300 - 400 °C; (b) Correlation between total $C_{al}-C_{al}$ content in coal and thermal weight loss behavior at 400 - 500 °C; (c) Correlation between total $C_{ar}-O/C_{al}$ content in coal and thermal weight loss behavior at 500 - 600 °C; (d) Correlation between total $C_{ar}-C_{ar}$ content in coal and thermal weight loss behavior at 600 - 1000 °C

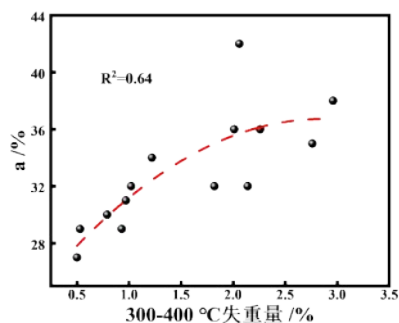


图6 300~400°C煤基质失重量与收缩度的相关性

Fig.6 Correlation between weight loss and shrinkage of coal matrix at 300 - 400 °C

当温度升至400 °C,以 $C_{al}-C_{al}$ 为主要的脂肪结构

单元之间的交联键开始断裂,煤基体开始逐步分解形成分子量不等的游离碎片,中等分子量的碎片因达到熔点而呈现液态,煤基体从弹性转变为塑性,观察到煤基体开始软化。图7显示了软化温度与煤大分子中脂肪结构含量的相关性。代表 $C_{al}-C_{al}$ 共价键形式的亚甲基碳含量 f_{al}^2, f_{al}^3 越高,煤基体软化温度越低;然而,这种关系并不适用于所有煤种,对于气煤、1/3焦煤及肥煤而言,其软化温度几乎相同,这是因为煤基体的塑性主要由液相表现,过多的脂肪结构容易形成小分子碎片而挥发,几乎不会对塑性发展产生贡献。

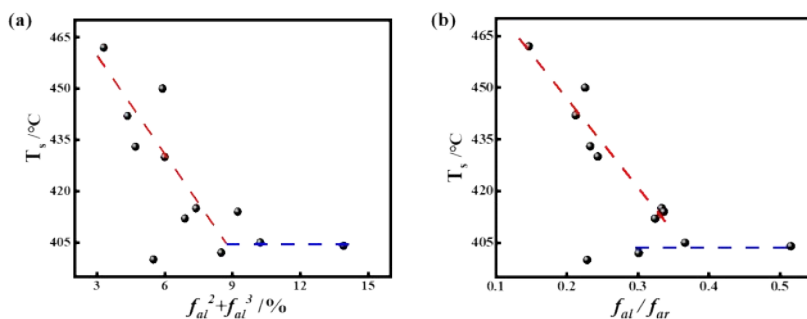


图7 软化温度与煤大分子中脂肪结构的相关性

Fig.7 Correlation between softening temperature and aliphatic structures in coal macromolecules

随着温度的升高,煤基体进一步发生分解,主要发生 $C_{al}-C_{al}, C_{al}-H, C_{ar}-N/S/O$ 三类共价键的断裂,中等分子量碎片被小分子自由基稳定形成液相,促进流动度的发展,能够被稳定的液相产物越多,流动性越高。然而,随着小分子自由基的消耗,中等分子量的碎片被迫结合形成更大分子量的芳香片

层,在中低温下无法达到其熔点呈固态,煤基体由黏性逐渐转变为弹性,固化形成半焦。在此过程中,芳香团簇周边的取代基团作用显著,从共价键的键能分析,以 $C_{ar}-O$ 及 $C_{ar}-C_{al}$ 为主的共价键是交联反应的活性中心。图8显示氧接芳香碳含量越高, T_{max} 越低,说明氧交联反应抑制了流动性的发展。该

结论被芳环取代度 δ 与 $T_{\max}$ 的线性相关性证明。 A_D/A_G 代表了煤大分子中芳香片层结构的发育程度,芳

香片层越大,在小分子自由基缺乏时交联反应发生越为剧烈, $T_{\max}$ 向低温区移动。

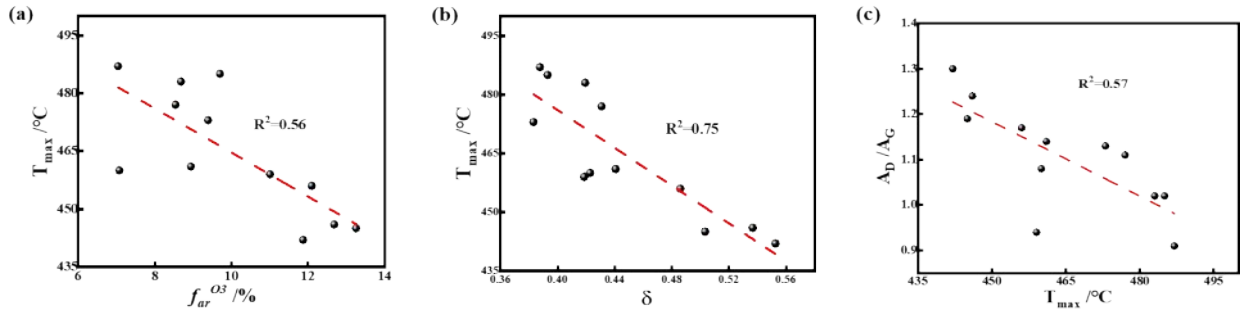


图8 最大流动度温度与煤结构参数的相关性

Fig.8 Correlation between maximum fluidity temperature and structural parameters

在 500 °C 之后,流动相基本固化,形成新生半焦。煤基体的固化与芳香结构的交联缩聚反应相关。图9显示了 T_r 与煤结构参数的相关性。其中,煤样 δ 越大,交联反应发生的活性位点越多, T_r 越低,这与图8的分析结果一致。质子化芳香碳 f_{ar}^H 和芳香桥头碳 f_{ar}^B 与 T_r 均呈正相关关系。煤基体芳香

缩合程度越高,取代基结构越少,不易在短时间内发生大规模交联反应, T_r 向高温区移动。FTIR 谱图计算得到的芳香度 f_a 和 Raman 谱图得到的结构参数 P_{G-D} 均可表征芳构化程度,如图9所示,二者均与固化温度表现出正相关关系。

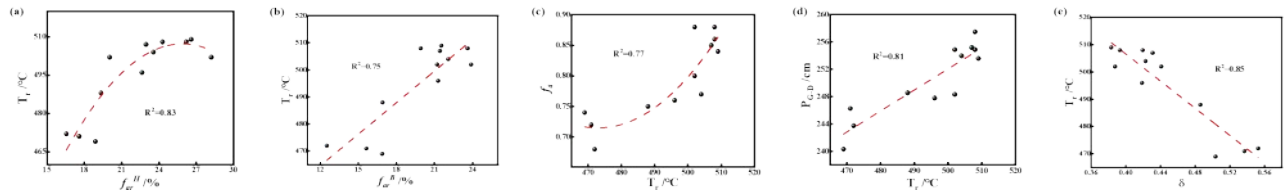


图9 固化温度与煤结构参数的相关性

Fig.9 Correlation between solidification temperature and structural parameters

2.4 基于热解气体释放及低透气带发展的膨胀性解析

成焦过程中产生的膨胀压力是由于热解气体释放受到低透气性的塑性层阻碍而产生的。塑性层低透气带的发展可用胶质体流动度指标来评价。图10(a)表明,奥阿膨胀仪测定的软化温度远低于吉氏流动仪测定的软化温度。吉氏流动仪需足够液相产物使煤基体弹性降低才能监测到软化,而奥阿膨胀仪在煤基体分解发生体积收缩时即可监测,但此时液相产物较少,尚不能形成低透气性塑性层。因此,将 T_s 视为低透气带发展的初始温度。图10(b)表明,当煤基体软化后,体积膨胀也随之开始,二者发生温度基本一致。图10(c)显示流动相的固化并不意味着低透气带发展的结束, T_3 稍低于 T_r 。这与 $T_{\max}$ 之后煤中芳香结构交联缩聚、促进孔隙发育有关。 T_3 的影响因素比较复杂,除塑性层对低透气带

发展的贡献之外,致密的新生半焦也影响低透气带发展,此外,孔隙和裂纹的演化改变了低透气带的性质,进而影响 T_3 ,导致低透气带演化的终止温度变得复杂。

图11(a)的结果表明最大流动度与最大膨胀度的相关性较好,塑性层演化行为是影响低透气带发展的主要因素。图11(b)表明400~500 °C煤基体总失重量与b值具有二次函数关系。400~500 °C是膨胀行为演化的主要区间,气体生成量越多,膨胀压力越大,但是过多的热解气体产生将增加传质驱动力,克服低透气层的阻力而得以释放,产生的膨胀压力也随之减小。FM1的b值高达188%,表明该煤能够产生透气性极差的塑性层限制气体释放,这一结论从其胶质层厚度(31 mm)可以得到证实。通过对炼焦煤热解过程中膨胀性的演化行为进行解析,有助于科学预测焦化生产中推焦电流,实现焦化企

业的安全高效生产。

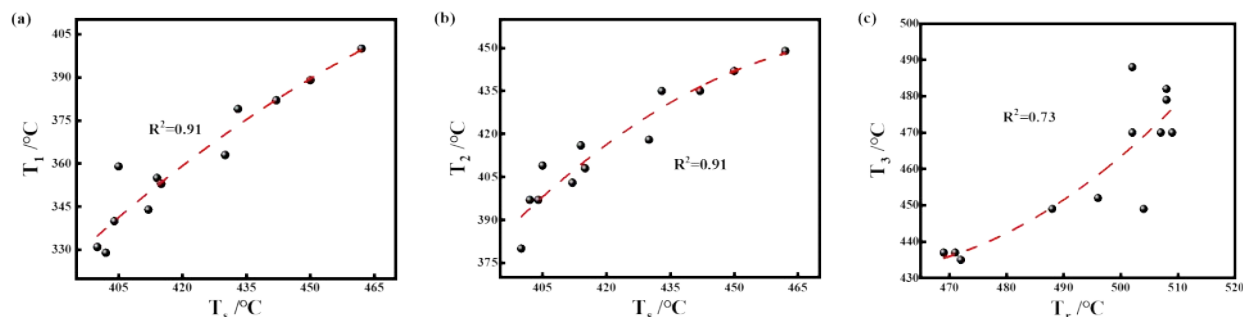


图10 吉氏流动度与奥阿膨胀度特征参数相关性:(a)吉氏流动度和奥阿膨胀度软化温度相关性;(b)初始膨胀温度与初始软化温度的相关性;(c)流动相固化温度与膨胀终止温度的相关性

Fig.10 Correlation between characteristic parameters of Gieseler fluidity and Audibert-Arnu dilatation: (a) Correlation between softening temperatures of Gieseler fluidity and Audibert-Arnu dilatation; (b) Correlation between initial expansion temperature and initial softening temperature; (c) Correlation between flow phase solidification temperature and expansion termination temperature

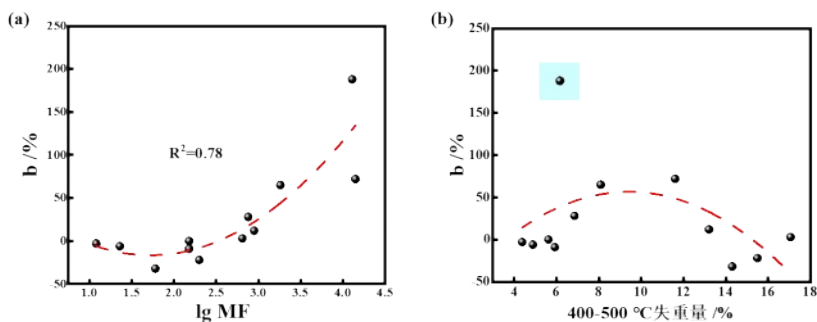


图11 最大膨胀度与流动度和膨胀区间失重量的相关性:(a)最大流动度与最大膨胀度的相关性;(b)400~500 °C煤基体总失重量与最大膨胀度的相关性

Fig.11 Correlation between maximum dilatation and fluidity as well as weight loss in the dilatation range: (a) Correlation between maximum fluidity and maximum dilatation; (b) Correlation between total weight loss of coal matrix at 400 - 500 °C and maximum dilatation

2.5 基于过程评价指标分析焦炭结构及质量

焦炭的结构及宏观质量特性不仅与原煤元素组成、结构特性等静态特征相关,而且与成焦过程中煤基体分解行为、胶质体流动性演化行为、煤基体膨胀性演化行为等多种动态特征相关。图12表明焦炭的石墨化程度以及小环和大环的相对比例均随塑性层最大膨胀压力的增大而增大。膨胀压力升高源于胶质体流动性下降与透气性恶化,这会在煤料内部形成相对密闭的高压区,阻碍挥发分逸出。一方面滞留在塑性层内的气体产生的高静压力迫使游离的芳香层片相互靠拢,并倾向于沿平行方向排列,同时也延长了活性碎片的停留时间,有利于碳层边缘的缺陷通过缩合反应被修复,从而提升碳层有序度与石墨化程度^[37]。另一方面由于中等芳香分子(如2~4环)被截留在胶质体内,这些夹杂

在正在生长的碳层间的小环结构阻碍了碳层的横向融合与扩大,导致排列规整但尺寸较小的芳香簇增多,即小环相对比例上升。

图13(a)显示随着b值的增加,比表面积呈现减小趋势,这是由于过度的膨胀导致煤基体内部形成大空腔结构,最终导致比表面积的下降。图13(b)表明焦炭的真密度随最大膨胀压力的增大先增加后减小,这是由于膨胀压力升高使塑性层内静压增大,促进芳香层片有序堆叠并减少层间缺陷,碳骨架致密度提升;当压力超过160kPa时,极低透气性导致挥发分被封闭形成闭孔,同时过大的内压使芳香层片发生褶皱,固化收缩受阻,碳基质致密程度反而下降。图13(c)显示随着最大膨胀率(a+b)的增加,焦炭的孔隙率有减小的趋势,但是发散程度较高。在全膨胀小于50%时,两者之间的相关性比较

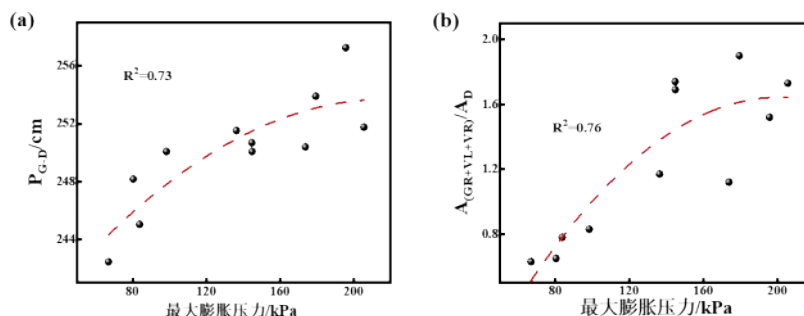


图12 焦炭分子结构与煤基体膨胀行为的相关性

Fig.12 Correlation between coke molecular structure and swelling behavior of coal matrix

复杂,原因在于膨胀压力将塑性层和焦炭层之间的结构向墙壁侧压紧,减小了孔隙率;其次,由于内部气压的存在,造成挥发分在不断的迁移及开辟传质

通道,造成孔隙结构的发育,因此表现出了复杂的变化。

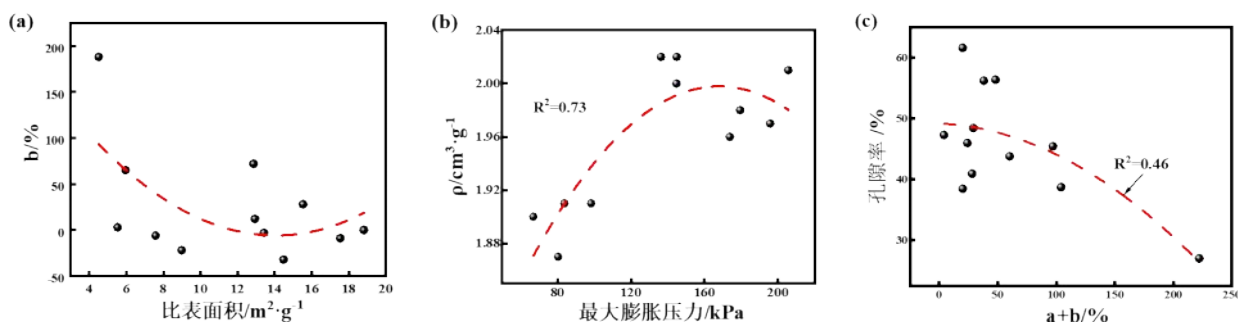


图13 焦炭孔隙结构与煤基体膨胀行为的相关性

Fig.13 Correlation between coke pore structure and the evolution of coal matrix expansion behavior

图14显示了煤成焦过程中最大膨胀压力与焦炭强度的相关性。膨胀压力越大,焦炭的 M_{10} 和 M_{40} 都有所改善。内部气压与炭化室墙壁共同对新生半焦进行挤压,使得形成的焦炭结构更加致密,提高了 M_{10} 和 M_{40} 。但是由于内部热解气体释放受限,容易在焦炭中心形成空腔,如果能够为内部热解气体提供合适的传质通道,减少内部泡孔结构的发育,将进一步改善焦炭质量。但膨胀压力继续增大

会导致最终焦炭的收缩度不足,结构疏松, M_{10} 和 M_{40} 出现下降。结合前述分析,膨胀压力可能会促进孔隙结构由微孔向大孔转变,降低焦炭的比表面积,从而抑制焦炭气化反应的进行,导致焦炭的CRI降低,CSR随之有所上升,但持续上升的膨胀压力使得焦炭的孔隙增多,真密度下降,CRI升高,CSR下降。

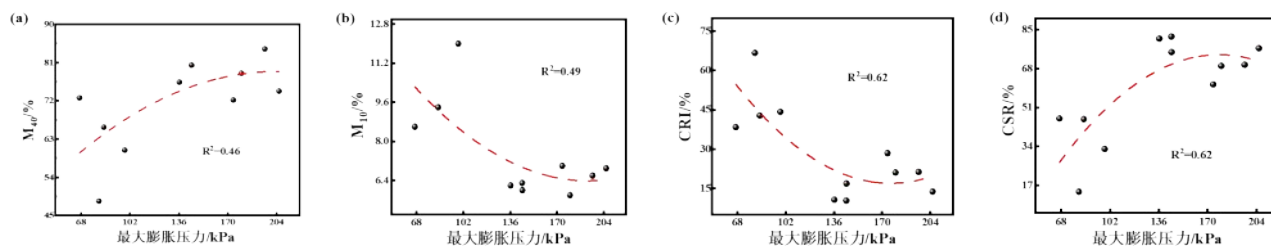


图14 煤成焦过程中膨胀压力与焦炭强度的相关性

Fig.14 Correlation between the swelling pressure during coking process and coke strength

本研究通过将煤分子结构与热解行为、成焦特性、焦炭结构及质量关联,系统揭示了炼焦煤大分子结构随煤化程度的演变规律及其对成焦过程与焦炭质量的影响机制,有望在一定程度上为焦化行业科学评价炼焦煤资源、优化配煤方案和调控焦炭质量提供理论参考与技术思路,或可对缓解优质炼焦煤资源短缺与焦炭质量提升之间的矛盾产生积极作用,尝试为配煤技术由经验型向机理型、过程型转变积累基础认识,期望能为焦化企业的降本增效生产提供一定参考。

3 结 论

以16种不同变质程度的炼焦煤为研究对象,综合运用多种表征手段,系统解析了炼焦煤大分子结构特性、热解行为、流动性与膨胀性演化规律,揭示了煤结构—成焦过程—焦炭质量之间的内在关联,得出以下主要结论:

(1)随着煤化程度增加,炼焦煤中的脂肪结构逐渐减少,芳香结构相应增加。结构单元尺寸从低煤化程度煤的2~3元苯环增大到高煤化程度煤的5~7元苯环。交联键也从脂肪桥键转变为热稳定性更高的 $C_{ar}-C_{ar}$ 键。这些结构上的变化直接决定了煤在热解过程中的行为。氧元素的赋存形态随着煤化程度的提高,从烷基醚向芳基醚转变,表明高煤化程度煤中氧元素的稳定性更高。

(2)煤基体热解行为由共价键断裂类型与数量主导,其中400~500℃区间内 $C_{al}-C_{al}$ 键的断裂是大量生成液相产物的关键阶段,该区间失重量与脂肪结构含量呈高度正相关。煤的流动性与膨胀性演化受共价键断裂与交联缩聚协同控制。最大膨胀度与热解失重量呈二次函数关系,表明适度液相生成与低透气塑性层发育是形成膨胀压力的核心。膨胀压力升高促进芳香碳层有序堆叠与孔隙结构致密化,从而改善焦炭机械强度并降低反应性。

(3)膨胀压力对焦炭结构和质量具有双重影响。适度的膨胀压力能够促进芳香碳层有序堆叠,使孔隙结构致密化,从而提高焦炭的机械强度并降低其反应性。当压力升高至136—170 kPa区间时,碳基质有序堆叠与孔隙发育达到最佳平衡,真密度、石墨化程度、抗碎强度及反应后强度等综合质量指标达到峰值,焦炭综合质量最优;然而,一旦膨胀压力超过该区间临界值,则会诱发闭孔形成、阻

碍焦炭正常收缩,导致结构疏松、真密度下降,反而加剧气化反应性并降低反应后强度。

参考文献

- [1] Li F, Chu M S, Tang J, et al. Life-cycle assessment of the coal gasification—shaft furnace—electric furnace steel production process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **287**: 125075.
- [2] Hou T S, Yuan Y X, Na H M. A Comprehensive Systematic Review of CO₂ Reduction Technologies in China's Iron and Steel Industry: Advancing Towards Carbon Neutrality[J]. *Energies*, 2024, **17**(23): 5975.
- [3] Jia J Z, Wang D M, Li B. Study on molecular structure characteristic and optimization of molecular model construction of coal with different metamorphic grade[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, **1295**: 136655.
- [4] 陈丽娟, 李天佑, 王建江, 等. 高氯高碱煤煤质特性与热转化特性对比研究[J]. *新疆大学学报(自然科学版中英文)*, 2025, **42**(3): 362–373.
Chen L J, Li T Y, Wang J J, et al. Comparative Study of High-Chlorine/Alkali Coal: Properties and Thermal Conversion Behavior [J]. *Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition in Chinese and English)*, 2025, **42**(3): 362–373.
- [5] 段汝元, 侯瑞芳, 陈旭辉, 等. 炼焦煤的化学结构对焦炭质量的影响[J]. *洁净煤技术*, 2025, **31**(S1): 180–187.
Duan R Y, Hou R F, Chen X H, et al. Effect of chemical structure of coking coal on quality of coke [J]. *Clean Coal Technology*, 2025, **31**(S1): 180–187.
- [6] Cui B B, Wu B, Wang M J, et al. A preliminary study on the quality evaluation of coking coal from its structure thermal transformation: Applications of fluidity and swelling indices[J]. *Fuel*, 2024, **355**: 129418.
- [7] Cui B B, Wang M J, Li Z H, et al. Heating rate effects on the coking properties evolution for varying rank coals: Insights into volatiles reaction and mass transfer[J]. *Fuel*, 2024, **366**: 131339.
- [8] 倪志强, 孙章, 谢全安, 等. 炼焦煤中镜质组活性质量的研究[J]. *煤炭转化*, 2015, **38**(4): 58–61.
Ni Z Q, Sun Z, Xie Q A, et al. Study on activity quality of vitrinite in coking coal[J]. *Coal Conversion*, 2015, **38**(4): 58–61.
- [9] 张雪红, 陈鹏, 冯柏华, 等. 长时间存放对不同变质程度肥煤结焦行为的影响[J]. *辽宁科技大学学报*, 2016, **39**(2): 109–112.
Zhang X H, Chen P, Feng B H, et al. Affection of fat coal with different rank after long storage time on coking action [J]. *Journal of University of Science and Technology Liaoning*, 2016, **39**(2): 109–112.
- [10] North L, Blackmore K, Nesbitt K, et al. Models of coke quality prediction and the relationships to input variables: a review[J]. *Fuel*, 2018, **219**: 446–466.
- [11] 鲍俊芳, 詹立志, 尹秀利, 等. 黏结指数G值表征炼焦煤结焦性的局限性研究[J]. *武汉科技大学学报(自然科学版)*, 2014, **37**(3): 184–187.
Bao J F, Zhan L Z, Yin X L, et al. Limitations of characterizing coking properties of coking coal with the value of bonding index G [J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2014, **37**(3): 184–187.
- [12] Cui B B, Wang M J, Zheng M, et al. In-situ study of the heating

- rate effects on covalent bonds conversion and pore/carbon microcrystal evolutions of coal molecule during coking[J]. *Fuel*, 2024, **364**: 131091.
- [13] 王越, 庞克亮, 夏伟, 等. 典型炼焦煤 40 kg 焦炉炼焦试验及试验精密度分析[J]. *煤化工*, 2025, **53**(3): 32–37.
Wang Y, Pang K L, Xia W, et al. Analysis on coking test and test precision of typical coking coal in 40 kg coke oven [J]. *Coal Chemical Industry*, 2025, **53**(3): 32–37.
- [14] 曹强, 孙春凯. 煤焦质量检测管控指标的应用研究[J]. *煤质技术*, 2025, **40**(5): 49–57.
Cao Q, Sun C K. Application research of control indicators on coal and coke quality inspection[J]. *Coal Quality Technology*, 2025, **40**(5): 49–57.
- [15] 任华伟, 王飞, 田广中. 炼焦配煤技术在焦炭提质降本中的应用[J]. *燃料与化工*, 2026, **57**(1): 11–14+30.
Ren H W, Wang F, Tian G Z. Application of coking blending technology in coke quality improvement and cost reduction [J]. *Fuel & Chemical Processes*, 2026, **57**(1): 11–14+30.
- [16] 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.
- [17] Chen Y X, Tahmasebi A, Lee S, et al. HRTEM analysis of carbon structure evolution during the formation of metallurgical coke and impacts on coke quality[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, **174**: 106124.
- [18] Zhang X M, Wang S Q, Chen H, et al. Observation of carbon nanostructure and evolution of chemical structure from coal to graphite by high temperature treatment, using componential determination, X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscope[J]. *Fuel*, 2023, **332**: 126145.
- [19] Zhang H G, Shen Z J, Zeng R B, et al. Insights into pyrolysis product characteristics and carbon structure evolution of bituminous coal under high-temperature thermal shock[J]. *Fuel*, 2024, **371**: 132096.
- [20] 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 B B, Wang M J, Chang L P, 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.
- [21] 王帅, 周文艳, 高亚芳, 等. 炼焦煤热解过程中膨胀压力的形成机制及对焦炭质量的影响[J]. *煤炭转化*, 2024, **47**(2): 30–43.
Wang S, Zhou W Y, Gao Y F, et al. Formation mechanism of swelling pressure during pyrolysis process of coking coal and its impact on coke quality[J]. *Coal Conversion*, 2024, **47**(2): 30–43.
- [22] Isah U A, Rashid M I, Lee S, et al. Correlations of coal rank with the derived Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectroscopy structural parameters: a review[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2024, **141**: 105456.
- [23] Chen Y Y, Mastalerz M, Schimmelmman A. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, **104**: 22–33.
- [24] 申岩峰, 王美君, HU Yong-feng, 等. 高硫炼焦煤化学结构及硫赋存形态对硫热变迁的影响[J]. *燃料化学学报*, 2020, **48**(2): 144–153, I0002.
Shen Y F, Wang M J, Hu Y F, et al. Effect of chemical structure and sulfur speciation of high-sulfur coking coals on sulfur transformation during pyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, **48**(2): 144–153, I0002.
- [25] 刘振宇. 煤化学的前沿与挑战: 结构与反应[J]. *中国科学: 化学*, 2014, **44**(9): 1431–1439.
Liu Z Y. Advancement in coal chemistry: structure and reactivity [J]. *Science China Chemistry*, 2014, **44**(9): 1431–1439.
- [26] Lv T, Fang M X, Zeng X, et al. Carbon structure of coal from the CP/MAS ^{13}C NMR spectra: Effect of contact time and potential quantitative modification[J]. *Energy & Fuels*, 2024, **38**(5): 3740–3754.
- [27] Liu P, Zhang Y Y, Pan T Y, et al. Accurately quantifying carbon structural types and predicting pyrolysis behavior of coal using solid ^{13}C NMR Cp/MAS spectra[J]. *Fuel*, 2022, **327**: 125092.
- [28] Yang H, Xiong Y K, Xie Z W, et al. Quantitative characterization of coal structure by high-resolution CP/MAS ^{13}C solid-state NMR spectroscopy[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, **38**(3): 4161–4170.
- [29] Wang J H, Du J, Chang L P, et al. Study on the structure and pyrolysis characteristics of Chinese western coals[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**(4): 430–433.
- [30] Orrego-Ruiz J A, Cabanzo R, Mejía-Ospino E. Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, **85**(3/4): 307–310.
- [31] He X Q, Liu X F, Nie B S, et al. FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals[J]. *Fuel*, 2017, **206**: 555–563.
- [32] 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.
- [33] He J Y, Zou C, Zhao J X, et al. Influence of Raman spectroscopy test conditions on the results of carbon chemical structure of chars [J]. *Energies*, 2022, **15**(15): 5627.
- [34] 李霞, 曾凡桂, 王威, 等. 低中煤级煤结构演化的拉曼光谱表征[J]. *煤炭学报*, 2016, **41**(9): 2298–2304.
Li X, Zeng F G, Wang W, et al. Raman characterization of structural evolution in the low-middle rank coals[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, **41**(9): 2298–2304.
- [35] 苏现波, 司青, 宋金星. 煤的拉曼光谱特征[J]. *煤炭学报*, 2016, **41**(5): 1197–1202.
Su X B, Si Q, Song J X. Characteristics of coal Raman spectrum [J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, **41**(5): 1197–1202.
- [36] Kwiecinska B, Suárez-Ruiz I, Paluszkiwicz C, et al. Raman spectroscopy of selected carbonaceous samples[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, **84**(3/4): 206–212.
- [37] Rantitsch G, Bhattacharyya A, Günbatı A, et al. Microstructural evolution of metallurgical coke: Evidence from Raman spectroscopy[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, **227**: 103546.