



## 推荐阅读:

### 选煤:

[煤泥水中微细高岭石/蒙脱石颗粒表面水化分子动力学模拟研究](#)

[基于水化膜弱化促进煤泥脱水的机理及试验](#)

[2-羟乙基三甲基氯化铵抑制蒙脱石水化膨胀的密度泛函计算](#)

[颗粒气泡黏附科学——宏观尺度下颗粒气泡黏附研究进展及困境](#)

[颗粒气泡黏附科学——基于 AFM 和 DWFA 的颗粒气泡间疏水作用力研究](#)

### 煤化学:

[伊敏褐煤不同化学组分结构特征的红外光谱研究](#)

### 煤燃烧:

[O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下煤焦恒温燃烧 NO<sub>x</sub> 释放特性](#)

[燃用准东煤过程中碱/碱土金属迁移规律及锅炉结渣沾污研究进展](#)

[五彩湾煤半焦水热脱钠提质及其燃烧特性的演变](#)

[SOFA 参数对 W 锅炉燃烧及 NO<sub>x</sub> 排放影响的数值模拟](#)

### 热解:

[低温热解对低阶煤表面疏水性的影响机制及半焦可浮性分析](#)

[煤热解焦油催化裂解和乙烷水蒸气重整耦合提高焦油品质](#)

[大柳塔煤及显微组分在不同气氛下的热解行为](#)

[升温速率对准东褐煤热解特性及煤焦孔隙结构的影响](#)

### 气化:

[多喷嘴对置式气流床气化炉内热态行为的研究进展](#)

### 液化:

[褐煤直接液化过程中存在的问题与思考](#)

[煤基液体产物中酚类化合物的组成研究](#)

[煤液化条件下铁系催化剂的相变](#)

[基于分子质量的煤沥青芳香分组成结构表征](#)

[不同类型重油中碱性氮化合物分子组成及其加氢裂化转化规律](#)

[清洁利用：](#)

[煤炭分级利用新思路——事前分离与精准利用](#)

[煤基新材料-煤基石墨烯的制备及石墨烯在导热领域应用研究进展](#)



移动阅读

刘淑琴,脱凯用,王莉萍,等.微波辅助铁催化低阶煤热解特性[J].煤炭学报,2020,45(4):1519-1526. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2019.1161

LIU Shuqin, TUO Kaiyong, WANG Liping, et al. Characteristics of catalytic pyrolysis of low-rank coal via microwave-assisted Fe[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(4): 1519-1526. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2019.1161

## 微波辅助铁催化低阶煤热解特性

刘淑琴<sup>1</sup>,脱凯用<sup>1</sup>,王莉萍<sup>2</sup>,陈 钢<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083; 2. 山西高碳能源低碳化利用研究设计院有限公司,山西 太原 030006)

**摘要:**微波加热技术具有快速均匀、选择性加热和安全环保的优势,为煤炭高效分级转化利用提供了新途径。为研究微波辅助兼具介电响应和催化性能的金属组分 Fe 对低阶煤热解产品分布、气相组成及半焦碳微晶结构和介电性能的影响,在微波管式炉上对酸洗后负载不同量 Fe 的华夏低阶煤进行了催化热解实验。借助向量网络分析仪、XRD、FT-IR、Raman 和 SEM 表征了不同 Fe 负载量煤样微波热解半焦的物化性质。结果表明:Fe 催化剂有效强化了煤样对微波的介电损耗,能够显著提高升温速率使得煤样在短时间内即可达到热解终温。微波优先与 Fe 催化剂作用可高效诱发煤大分子有机质催化裂解反应的发生,使得合成气(CO+H<sub>2</sub>)产量由酸洗煤样的 221 mL/g 明显提高至负载 1%、3% 和 5% Fe 煤样的 273、394 和 457 mL/g。金属组分 Fe 的引入明显增大了热解半焦的介电损耗因子  $\epsilon''$  和损耗角正切值  $\tan \delta$ ,进而充分增强了半焦以热能形式耗散微波能的能力。微波辅助 Fe 催化剂抑制了半焦基本结构单元横向的内部生长和纵向的结合缩聚,增大了芳香碳网的不规整度,促进了碳骨架结构中小芳香环体系和无定形碳含量的提升,将有利于增强半焦的气化反应活性。此外,微波辐照下 Fe 催化剂的引入有助于半焦孔隙结构的构筑,促进了半焦表面形态由平滑致密层状向疏松多孔状的发展。

**关键词:**微波热解;低阶煤;Fe 催化剂;半焦结构;介电性质

中图分类号:TQ530.2

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2020)04-1519-08

## Characteristics of catalytic pyrolysis of low-rank coal via microwave-assisted Fe

LIU Shuqin<sup>1</sup>, TUO Kaiyong<sup>1</sup>, WANG Liping<sup>2</sup>, CHEN Gang<sup>2</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Shangxi High Carbon Energy Low Carbon Utilization Research and Design Institute Co., Ltd., Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** Microwave heating technology offers a new way for an efficient coal-staged conversion due to its advantages of rapid and uniform heating, selective heating and high efficiency and safety. This study was undertaken to investigate the effect of metal species Fe with both catalytic action and dielectric response on the product distribution, gas composition, and the char carbon crystallite structure of microwave-assisted pyrolysis of low-rank coal, and the catalytic pyrolysis experiments of demineralized Huaxia low-rank coal loaded with different amounts of Fe has been conducted in a microwave tube furnace. Physicochemical properties of chars produced from the microwave-assisted pyrolysis of coal samples loaded with different amounts of Fe were characterized by a vector network analyzer, XRD, FT-IR, Raman and SEM. Results show that the introduction of Fe can effectively strengthen the dielectric loss of coal samples and can promote coal samples achieve the final pyrolysis temperature within a short time by improving heating rate. Microwave in-

收稿日期:2019-08-20 修回日期:2019-10-14 责任编辑:常明然

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51476185);中央高校科研业务专项基金资助项目(2009QH13)

作者简介:刘淑琴(1972—),女,山西离石人,教授,博士生导师。E-mail:13910526026@163.com

teracted preferentially with Fe catalyst can efficiently induce the occurrence of catalytic cracking reaction of coal macromolecular organic matter, resulting the syngas yield is significantly increased from 221 mL/g of demineralized coal to 273, 394 and 457 mL/g of coal samples load with 1%, 3% and 5% Fe. Furthermore, the addition of Fe considerably improves the ability of coal chars of dissipate microwave energy with the form of heat by increasing the value of dielectric loss factor  $\epsilon''$  and loss tangent  $\tan \delta$ . Microwave assisted Fe inhibits the internal growth of char basic structural unit while remarkably increasing the irregular value of the aromatic carbon network. In the meantime, the amount of small aromatic rings and amorphous carbon in carbon skeleton structure are dramatically improved which is favorable for enhancing the char gasification reactivity. Additionally, the introduction of Fe catalyst is conducive to the construction of pore structure of coal chars and can promote the development of surface morphology of coal chars from smooth and dense to porous under microwave radiation.

**Key words:** microwave pyrolysis; low-rank coal; Fe catalyst; char structure; dielectric property

煤炭作为中国储量最为丰富的化石能源, 未来相当长时期内在一次能源生产和消费结构中仍将占据主导地位。尽管煤炭资源储量丰富, 但禀赋复杂、优质炭源短缺, 低阶煤(褐煤/次烟煤)赋存量占已探明煤炭总储量的55%以上<sup>[1]</sup>。低阶煤具有高挥发分、高含水率以及热稳定性差、发热量低等特点, 将其直接作为低品质燃料发电或气化不仅利用率低, 而且会造成能源巨大浪费和环境严重污染。热解是实现煤炭分级分质利用的核心技术, 可将氢含量高和芳香结构丰富的低阶煤转变为高附加值的半焦、焦油和煤气。半焦可作为洁净燃料直接用来燃烧或气化, 煤气可用于制备氢能源或作为高热值燃料气, 焦油可深加工生产燃料油或高经济效益的化学品, 从而实现了低阶煤的清洁综合利用。然而传统煤热解技术普遍存在热解转化率低、重质焦油易腐蚀反应器、有效气体产量低等问题, 故急需开发新型低阶煤热解工艺<sup>[2]</sup>。

微波加热作为一种新型热处理技术, 通过介电材料的极化损耗和电导损耗可实现电磁能直接向热能的高效转化, 以体积性加热的方式快速诱导产生了分子水平上的热量, 相比传统依赖于介质表面热量扩散的传导、辐射和对流加热方式, 具有无接触式、快速均匀和选择性加热以及操作灵活、设备易转移等优势<sup>[3]</sup>。煤催化热解通过引入催化剂以加速或抑制热解过程不同阶段的化学反应, 使得热解反应条件趋向温和、煤热解程度加深, 从而实现了定向调控热解产物分布, 为产品导向型的低阶煤清洁高效梯级利用提供了重要途径。基于此, 微波加热技术应用于提升煤热解过程中催化剂的活性和稳定性引起了广泛的关注。铁催化剂具有催化活性高、价格低廉、来源丰富以及环境友好等特点, 被广泛应用于低阶煤热解研究。值得注意的是, 在电磁场中铁对微波具有快速的介电响应特性可显

著促进介质材料对微波能的吸收<sup>[4-5]</sup>, 进而有效减少介质材料热处理过程中的微波能耗。因此, 结合微波独特的快速均匀、选择性加热特点, 在微波场中引入兼具催化性能和介电响应的铁催化热解低阶煤, 可利用微波高效诱导铁催化剂定向调控热解产品分布和提升产品品质, 对实现低阶煤梯级转化利用具有广阔的发展前景。

许多学者研究了吸波剂包括炭基材料和金属氧化物对煤微波热解的影响<sup>[6]</sup>, 但对微波辅助铁催化热解低阶煤特性的报道较少。笔者以典型的低阶华夏长焰煤为研究对象, 研究了微波辅助兼具催化性能和介电响应的金属组分 Fe 对低阶煤热解产品分布、气相组成及半焦碳微晶结构和介电性能的影响, 借助矢量网络分析仪、XRD、FT-IR、Raman 和 SEM 表征半焦的物化性质, 以加深微波辅助铁对低阶煤催化作用机理的理解。

## 1 实验部分

### 1.1 煤样制备与催化剂负载

实验选用山西省山阴县华夏矿区低阶长焰煤作为研究对象, 经破碎和筛分使其粒径小于 75  $\mu\text{m}$ , 并在 378 K 于鼓风机中干燥 4 h 后密封备用。为排除煤样中其他金属组分对实验的干扰, 采用盐酸和氢氟酸两级浸取法去除原煤中的矿物质, 步骤如下: 将 20 g 原煤样加入 120 mL 的浓盐酸(6 mol/L)中并在室温下搅拌 24 h, 抽滤后用去离子水洗涤直至检测不出氯离子; 然后将一级盐酸脱灰煤加入 150 mL 的氢氟酸(40%)中并在室温下搅拌 24 h, 抽滤、洗涤、干燥后即获得脱灰煤样, 密封备用记为 DC。酸洗前后煤样的工业分析和元素分析见表 1, 可见酸洗能有效去除煤中的矿物成分使得灰分含量低于 0.9%。

表1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

Sample	工业分析/%				元素分析/%				
	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$FC_d$	C	H	O*	N	S
Raw coal	3.66	15.56	38.17	52.21	79.86	4.75	13.73	0.94	0.72
DC	3.05	0.85	33.86	62.25	77.27	4.76	15.78	1.24	0.95

注: \* by difference。

采用浸渍法均一地负载铁催化剂,以分析纯的  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  作为催化剂前驱物,分别按照 Fe 原子质量占酸洗煤样质量的 1%、3% 和 5% 负载催化剂,具体步骤如下:准确称取特定量的催化剂前驱物于烧杯中,加入去离子水配为 500 mL 溶液,然后加入 50 g 酸洗煤样并磁力搅拌 24 h,静置 30 min 后在 378 K 干燥 12 h 密封备用,分别记作 DC-1% Fe、DC-3% Fe 和 DC-5% Fe。

## 1.2 实验装置与方法

采用定制的微波管式热解炉进行铁催化热解煤实验研究,图 1 为微波热解装置示意图。实验前将制备煤样载入石英舟并置于内径为 60 mm 长度为 950 mm 的石英管反应器中间,利用微波屏蔽的 K 型热电偶准确测量煤样的实时温度。高纯氮气接入微波炉反应器以确保无氧环境,依据前期热解实验探索,调节  $N_2$  流量为 0.20 L/min,设定微波功率为 800 W,热解终温为 600 °C,热解反应时间为 30 min。焦油产物采用浸入冰水浴中的三氯甲烷三级冷凝系统收集,气体产物利用锡箔气袋收集。

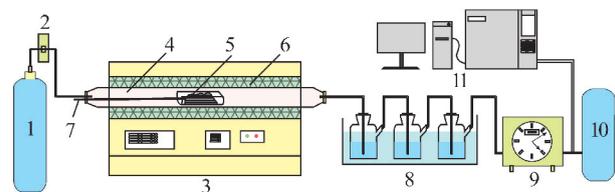


图1 微波热解装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of microwave pyrolysis device

1— $N_2$  气瓶;2—转子流量计;3—微波热解炉;4—石英管;  
5—煤样;6—陶瓷纤维保温套;7—热电偶;8—冷凝装置;9—湿式  
流量计;10—集气袋;11—气相色谱仪

## 1.3 样品表征与分析

半焦的介电性能参数基于同轴探针法利用矢量网络分析仪 (E5071C, Keysight, USA) 进行扫描测量,测试系统如图 2 所示。将粒径小于 75  $\mu m$  的半焦样品借助型煤压力机制成圆柱体 (直径 25 mm, 高 30 mm) 并置于聚四氟乙烯套筒 (壁厚 10 mm, 底厚 20 mm) 内,通过同轴探头端面与物料充分接触以准确测量半焦介电参数。

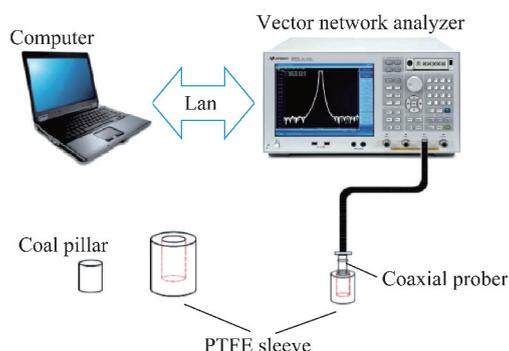


图2 半焦介电参数测试系统

Fig. 2 Dielectric parameters measurement system of coal chars

半焦表面有机官能团采用美国 NICOLET iS10 型红外光谱仪测定。Raman 光谱分析在英国雷尼绍 in-Via-Reflex 型显微共焦激光拉曼光谱仪上进行,激光波长 532 nm,扫描范围 800 ~ 2 000  $cm^{-1}$ 。XRD 分析采用荷兰帕纳科 X'Pert MPD Pro 型衍射仪,扫描范围 5° ~ 70°,扫描速度 4°/min。半焦表面形貌采用德国蔡司 MERLIN FE-SEM 型场发射扫描电镜观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波辅助铁对煤样催化热解特性的影响

#### 2.1.1 升温特性曲线

图 3 为不同 Fe 负载量的煤样微波热解初期 10 min 内的升温特性曲线图。由图 3 可知,无催化剂负载的 DC 在 200 °C 内升温缓慢、整体升温速率低,由室温达到热解终温共用时 4.8 min,表明酸洗煤样对微波介电响应弱导致微波能利用率低。负载不同量 Fe 催化剂的煤样在 100 °C 后就迅速响应微波开始快速升温,并没有出现升温平缓期,尤其是对于引入 3% 和 5% Fe 的煤样升温速率明显提升分别只需 1.8 和 1.6 min 就达到了热解终温。在高频的交变电场中,浸渍于煤孔隙中的 Fe 离子在持续不断与电场方向趋于一致的过程中会发生剧烈地快速反复变向运动<sup>[7-8]</sup>,进而大大增强了其与煤分子之间的碰撞和摩擦作用以促进热量短时间内在整个煤样产生,使得煤样对微波的介电损耗能力和升温速率明显增加。随着煤样热解体系温度的快速增加,Fe 与煤分子中

的含氧官能团会逐渐反应生成吸波性能较强的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 将进一步增强煤样对微波介电响应能力促进微波能向热能的高效转化。因此, 通过浸渍法对煤样负载 Fe 催化剂后能够明显增加煤微波热解升温速率, 有利于充分发挥微波快速整体加热的优越性以提升对煤样的有效催化热解反应时间。

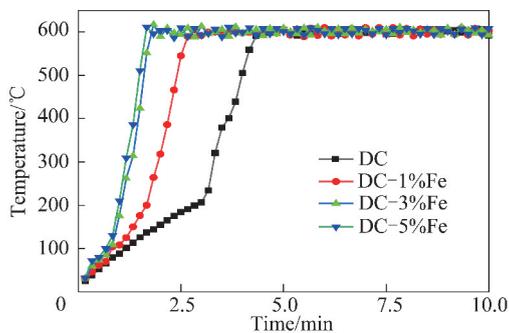


图3 不同 Fe 负载量煤样微波热解升温特性曲线

Fig. 3 Temperature-rising curves of microwave pyrolysis of coal samples with different Fe loading

## 2.1.2 催化热解产品分布

图4为微波辅助热解不同 Fe 负载量煤样的产品分布。

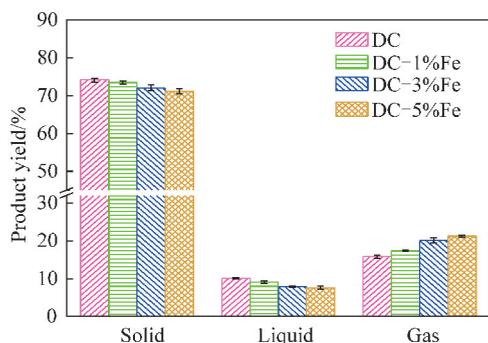


图4 不同 Fe 负载量煤样微波热解产品分布

Fig. 4 Products distribution of microwave pyrolysis of coal samples with different Fe loading

由图4可知无催化剂负载煤样的固液气三相产率分别为74.1%、10.1%和15.8%。引入不同量铁催化剂后半焦和焦油产率都出现不同程度的下降, 而气体产率呈现明显增加的趋势, 由DC的15.8%分别增加至负载1%、3%和5% Fe 煤样的17.4%、20.1%和21.2%。可见微波辅助 Fe 催化剂可有效调控煤热解产品分布, 并且随着 Fe 负载量的增加煤热解程度进一步加深使得气体产量显著提升。由于微波具有整体和选择性加热的优势, 分散于整个煤样的 Fe 催化剂在热解过程中会快速响应微波产生大量活性位点, 进而加剧了煤大分子结构的断裂生成许多小分子量的气体产物。与此同时, 焦油中具有负电性的  $\pi$  电子稠环化合物易被活性位点吸附而失去稳定性, 发

生开环裂解反应生成气态分子和轻质焦油, 因此微波辅助铁热解煤过程中气体产率得到了明显提高。

## 2.1.3 催化热解煤气分析

图5为微波辅助不同量 Fe 催化热解煤样的气体组分产量分布, 由图5可知引入 Fe 催化剂后显著促进了气体产物中  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的生成而抑制了  $\text{CH}_4$  的释放,  $\text{CO}_2$  产量也略有增加。随着催化剂 Fe 添加量的增大, 气体组分中  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的产量明显提升, 分别由DC的186.6和34.7 mL/g 增加至负载1%、3%和5% Fe 煤样的223.8、301.5、338.9 mL/g 和49.3、92.9、118.3 mL/g, 表明微波辅助 Fe 催化热解煤有利于高产量合成气的制备。活性组分 Fe 中存在未成对的 d 电子和空余轨道, 在微波辅助下易与煤中的大分子含氧官能团形成络合物同时产生大量的氢自由基, 使得  $\text{H}_2$  产量明显增加。随着煤热解过程的进行, 含 Fe 络合物并不稳定会进一步促使大分子含氧结构的裂解, 从而有效促进了  $\text{CO}$  的生成。微波诱导金属组分 Fe 在煤焦表面可产生微波热点和微波等离子体, 由此形成的局部高温可能有助于甲烷裂解反应 ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_n + \text{H}_2$ ) 和重整反应 ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ) 的进行<sup>[9]</sup>, 使得  $\text{CH}_4$  产量随 Fe 催化剂的增加而逐步下降, 而促进了气相产物分布中  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  产量的进一步提升。

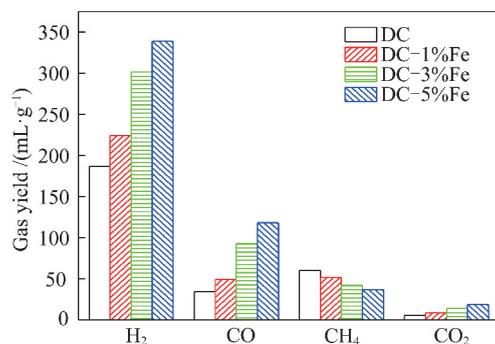


图5 微波辅助不同量 Fe 催化热解煤样气相产物分布

Fig. 5 Gaseous products distribution of microwave pyrolysis of coal samples with different Fe loading

## 2.2 微波辅助铁对半焦性质的影响

### 2.2.1 半焦微晶结构分析

图6为微波辅助不同量 Fe 催化热解煤样的半焦 XRD 分析谱图, 由图6可知半焦谱图均在  $2\theta$  为  $25^\circ$  和  $44^\circ$  附近出现了2个明显的衍射峰, 分别对应于石墨晶面的(002)峰和(100)峰。低角度区域的(002)峰与半焦微晶中芳香碳网层在空间排列的定向程度有很大的关联, 而高角度区域的(100)峰主要归因于芳香环的缩聚程度, 即芳香碳网层的大小<sup>[10]</sup>。无催化剂作用下 DC 半焦的(002)和(100)衍射峰呈现出

窄而尖锐的峰形,引入 Fe 后两衍射峰变得宽缓和低矮,而且随着 Fe 负载量的增加对应的峰强度逐渐下降,并且出峰位置也向小角度发生偏移,表明催化剂的添加在一定程度上削弱了半焦的芳香碳网层的有序化度。依据文献[11-12]利用 Bragg 和 Scherrer 公式可计算出半焦的微晶结构参数,如图 7 所示。由图 7 可知,随着 Fe 负载量的增大,半焦微晶的芳香层直径  $L_a$ 、芳香层堆积高度  $L_c$  和平均堆积层数  $N_c$  都呈现出逐渐下降的趋势,而芳香层间距  $d_{002}$  则有阶梯性增加的倾向,表明微波辅助铁阻碍了半焦基本结构单元横向的内部生长和纵向的结合缩聚。具有介电响应的 Fe 在微波诱导下可产生大量活性位点,在煤热解过程中持续促进了芳香结构的桥键断裂和官能团的分解,从而在一定程度上抑制了芳香体系在平面的延展和纵向的堆垛。在交变的电场中部分铁离子在往复迁移以及与官能团发生交联过程中嵌入到了芳香层结构,进而在扭曲芳香碳层取向的同时也直接影响了其稳定性,不利于芳香体系在空间的定向排列。此外,能够以任意角度与芳香结构连接的残存官能团有效增加了芳香结构在纵向堆垛的空间位阻,使得芳香层间距增大和堆积层数减少。因此,煤微波热解过程中 Fe 催化剂的出现抑制了半焦碳微晶结构的石墨化进程,有效的提升了芳香碳网的不规整度,将有利于增强半焦的气化反应活性。

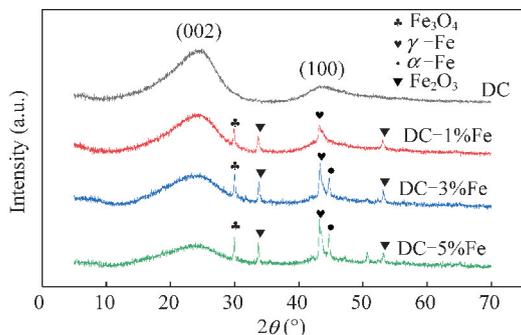


图 6 不同 Fe 负载量煤样微波热解半焦 XRD 谱图  
Fig. 6 XRD spectra of chars derived from microwave pyrolysis of coal samples with different Fe loading

### 2.2.2 半焦介电性能分析

介质材料对微波的响应能力取决于其自身的介电特性,可用复介电常数  $\epsilon_r$  来定量表示:

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r \quad (1)$$

$$\tan \delta = \epsilon''_r / \epsilon'_r \quad (2)$$

其中,  $\epsilon'_r$  为复介电常数的实部代表介质储存微波的能力;  $\epsilon''_r$  为复介电常数的虚部又称损耗因子,代表介质以热能形式损耗的微波能<sup>[13-14]</sup>;  $\tan \delta$  为损耗角正切值,可由式(2)计算,代表介质将微波能损耗为热

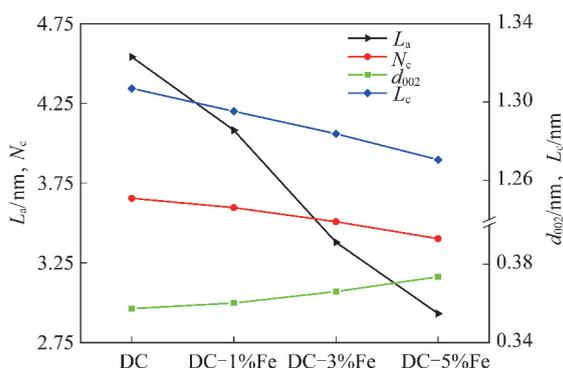


图 7 不同 Fe 添加量下半焦微晶结构参数的变化  
Fig. 7 Variation of microcrystal structure parameters of chars with different Fe loading

能力与储存微波能力的比值<sup>[15]</sup>。图 8 为不同铁负载量煤样微波热解半焦的介电参数变化,由图 8 可知,随着催化剂 Fe 添加量的增加,半焦介电参数均呈现出不同程度增大的趋势,其中  $\tan \delta$  和  $\epsilon''_r$  增量尤为明显,可见 Fe 的出现能够增强煤样对微波的极化损耗能力。半焦损耗因子  $\epsilon''_r$  由 DC 的 14.4 分别增加至负载 1%、3% 和 5% Fe 煤样的 31.1、55.7 和 93.3,表明 Fe 的引入有效提升了煤样以热能形式耗散微波能的能力,为诱发煤催化反应的发生提供了良好的条件。由半焦的 XRD 图谱可知,微波辅助铁热解煤样过程中生成了吸波性能较强的金属氧化物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,进而增强了煤样整体的偶极子损耗以促进微波能以热量形式的耗散,有助于在微波场中充分利用活性组分的介电特性来促进煤催化热解反应高效稳定的进行。

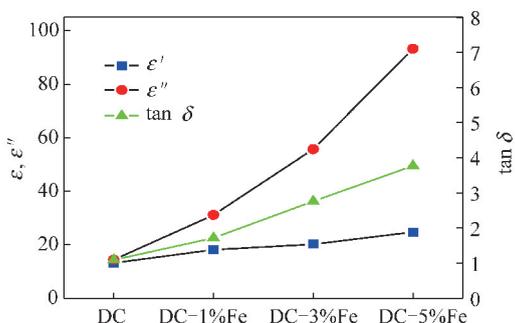


图 8 不同 Fe 负载量对半焦介电性能的影响  
Fig. 8 Effect of different Fe loading on char dielectric property

### 2.2.3 半焦表面化学分析

图 9 为不同量 Fe 催化作用下煤样微波热解半焦的 FT-IR 谱图。解析半焦谱图中不同特征峰的归属可知<sup>[16-17]</sup>,  $3450 \text{ cm}^{-1}$  附近出现的相对宽且强的衍射峰为—OH 或—NH 的伸缩振动峰,主要归因于半焦中存在酚、醇和羧酸等化合物,以及  $1581 \text{ cm}^{-1}$  处表示醛、酮和羧酸等化合物中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰,两者的峰强度在 Fe 催化作用下都有增大的倾向,表明

微波辅助铁可能增多了芳香环上的羟基和羧基取代官能团。值得注意的是,位于  $2\ 916, 2\ 852\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 431, 1\ 380\ \text{cm}^{-1}$  处归属于  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2-$  的 C—H 振动峰,以及  $1\ 045\ \text{cm}^{-1}$  处对应于醚和环烷烃中的 C—O 伸缩振动峰,在引入 Fe 催化剂后峰强度都呈现明显下降的趋势,说明活性组分 Fe 充分促进了芳环中脂肪侧链的断裂以及氧取代芳烃的裂解。与此同时, $873\ \text{cm}^{-1}$  和  $740\ \text{cm}^{-1}$  处归因于芳香烃 C—H 的面外弯曲振动峰也随着 Fe 催化剂的出现而表现出峰强度的增强,表明微波辅助 Fe 有利于多环芳烃的开环裂解反应,使得芳环整体聚合度减弱,与 XRD 分析结果一致。

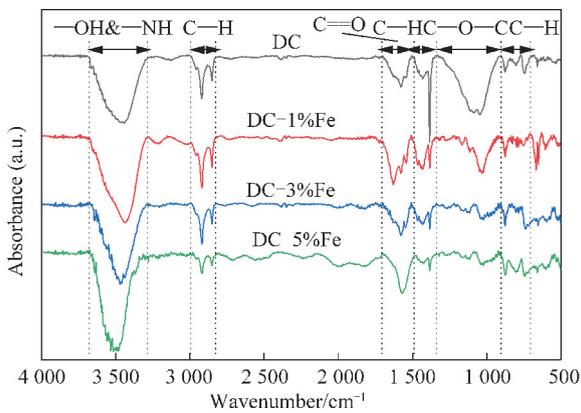


图 9 不同 Fe 负载量煤样微波热解半焦 FT-IR 谱图

Fig. 9 FT-IR spectra of chars obtained from microwave pyrolysis of coal samples with different Fe loading

### 2.2.4 半焦碳骨架结构分析

图 10 为不同 Fe 负载量煤样微波热解半焦在  $800 \sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$  的 Raman 光谱图。由图 10 可知,半焦整体 Raman 峰强度随着 Fe 添加量的增加呈逐渐减少的趋势。半焦中富电子结构的含氧官能团具有较强的光吸收能力,对提升 Raman 峰强度有很大的贡献<sup>[18]</sup>。随着催化剂 Fe 含量的增加,有助于进一步促进煤微波热解过程中含氧结构向小分子气态  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  的转变,从而使得半焦整体 Raman 峰强度逐步下降。为深入研究不同 Fe 添加量对半焦碳骨架结构演变的影响,依据文献[18-19]可将 Raman 光谱拟合分峰为 10 个高斯子峰。图 11 为 DC 半焦 Raman 光谱拟合分峰的一个实例,本文通过分析拟合结果中的 5 个主要子峰(G,  $G_r$ ,  $V_1$ ,  $V_r$ , D)来获取半焦芳环结构演化的特征信息。其中,G 峰主要归因于有序的芳环结构,D 峰主要代表大芳香环体系中不小于 6 环的缺陷结构,位于 G 峰和 D 峰之间的 3 个重叠峰主要来自典型的无定形碳结构和包含 3~5 个芳环的不规则芳香结构<sup>[20]</sup>。因此,峰面积比  $I_G/I_D$  能够表示半焦中相对有序结构与缺陷结构的比率,以及峰面积比

$I_{(G_r+V_1+V_r)}/I_D$  可以代表小芳环(3~5)与大环体系( $\geq 6$ )的比率。如图 12 所示,为煤微波热解半焦碳骨架结构随 Fe 催化剂含量增加的演化特性。由图 12 可知,随着 Fe 添加量的增大半焦的  $I_G/I_D$  呈现明显下降的趋势,而  $I_{(G_r+V_1+V_r)}/I_D$  表现出逐步增加的倾向,表明催化剂的出现抑制了半焦中相对有序结构的生成,而有助于小芳香环体系和无定形碳含量的提升。煤微波热解过程中活性组分 Fe 易于大分子芳香结构中含氧官能团连接形成 C—O—Fe 或 C—O—O—Fe 等过渡态物质<sup>[21]</sup>,显著影响芳环离域电子的稳定性,进而促进大芳香结构被优先消耗/转变为小芳香体系和无定形碳结构。

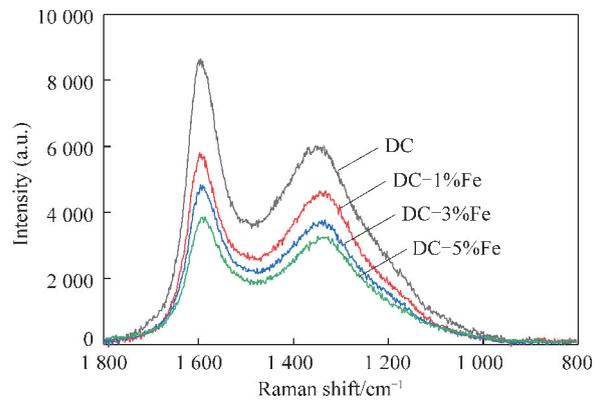


图 10 不同 Fe 负载量煤样微波热解半焦 Raman 谱图

Fig. 10 Raman spectra of chars obtained from microwave pyrolysis of coal samples with different Fe loading

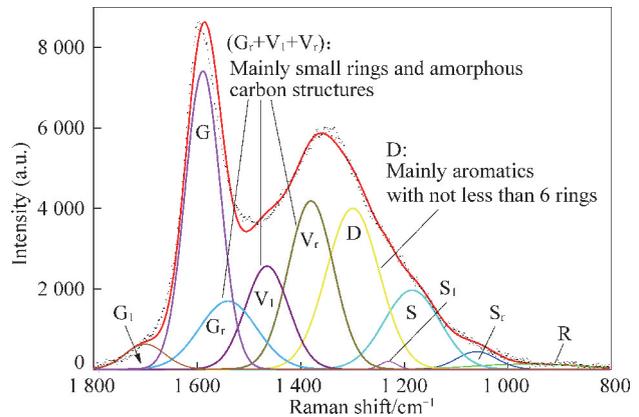


图 11 DC 半焦 Raman 光谱拟合分峰

Fig. 11 Curves-fitting analysis of Raman spectrum of DC char

### 2.2.5 半焦表面形貌分析

图 13 为负载不同量 Fe 煤样微波热解半焦的 SEM 图像。由图 13 可知,无催化剂作用下的 DC 半焦呈现出平滑且致密的表面形态,孔隙结构分布较少,表明煤基质热缩聚过程中大分子芳香自由基进行了充分的交联聚合,进而在宏观上形成了规整致密的结构<sup>[22]</sup>。引入 Fe 催化剂后,半焦则呈现出了粗糙和孔隙状的结构,而且随着 Fe 添加量的增多,半焦表面

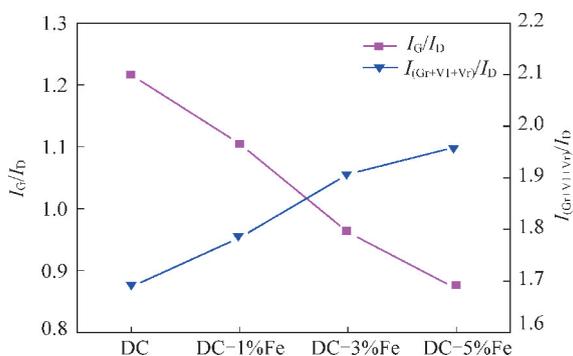


图12 不同量 Fe 催化下煤微波热解半焦的拉曼碳骨架结构特征

Fig. 12 Characteristics of Raman carbon skeleton structure of chars obtained from microwave pyrolysis of coal samples with different Fe loading

形态逐渐由致密层状向疏松多孔状发展,表明微波辅助 Fe 能够显著促进煤样催化热解反应的发生。由于微波整体性和选择性加热的优势,分布于整个煤样中的金属组分 Fe 能够被快速优先加热,易生成大量的活性位点,有效促进了大分子芳香结构的分解及其侧链的断裂。因此微波辅助铁催化热解煤过程中可在短时间内析出大量挥发分,进而可对热解过程中的胶质体流动产生强烈的冲击作用,从而在一定程度上加速了孔隙结构的形成。此外,随着热解反应的进行分散在半焦颗粒表面的金属组分 Fe 会持续消耗分解周围的碳层结构,故对半焦颗粒表面产生了不同程度的侵蚀作用,最终导致其发生不均匀的收缩生成粗糙和疏松的多孔状的形态。

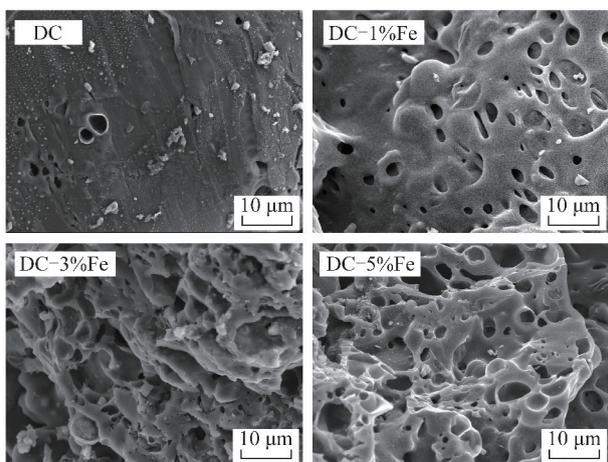


图13 不同 Fe 负载量下煤样微波热解半焦 SEM 图像  
Fig. 13 SEM photographs of chars obtained from microwave pyrolysis of coal samples with different Fe loading

### 3 结 论

(1) Fe 催化剂在热解初期有效强化了煤样对微波的介电损耗使其升温速率明显提升,以致煤样并未

出现升温平缓期,短时间内即可达到热解终温,有利于充分发挥微波快速整体加热的优越性以增加对煤样的有效催化热解时间。

(2) 微波优先作用于 Fe 催化剂诱导产生了大量活性位点,进而加剧了煤大分子芳香结构的裂解和官能团的释放,能够有效调控热解产品分布使得气体产量明显增加,并显著促进了气体组分中合成气的生成。

(3) 煤微波热解过程中 Fe 催化剂的出现抑制了半焦碳微晶结构的石墨化进程,有效提升了芳香碳网的不规整度,并促进了碳骨架结构中小芳香环体系和无定形碳含量的提升,将有利于增强半焦的气化反应活性。

(4) Fe 催化剂的引入明显增大了热解半焦的介电损耗因子  $\epsilon''$  和损耗角正切值  $\tan \delta$ ,强化了半焦以热能形式耗散微波能的能力。微波辅助 Fe 有助于煤焦孔隙结构的构筑,促进了半焦表面形态由平滑致密层状向疏松多孔状的发展。

### 参考文献 (References):

- [1] 谢克昌. 中国煤炭清洁高效可持续开发利用战略研究[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 2-3.
- [2] 郝丽芳, 李松庚, 崔丽杰, 等. 煤催化热解技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(10): 108-112.  
HAO Lifang, LI Songgeng, CUI Lijie, et al. Research progress of coal catalytic pyrolysis technology[J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(10): 108-112.
- [3] 刘淑琴, 张彦军, 张超凡, 等. 吸收剂促进作用下褐煤微波热解特性[J]. 煤炭学报, 2017, 42(12): 3280-3285.  
LIU Shuqin, ZHANG Yanjun, ZHANG Chaofan, et al. Microwave assisted pyrolysis of lignite with microwave absorbers[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(12): 3280-3285.
- [4] 齐学军, 宋文武, 刘亮. Fe 对胜利褐煤焦结构和气化反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(5): 554-559.  
QI Xuejun, SONG Wenwu, LIU Liang. Effect of iron on Shengli brown coal char structure and its influence on gasification reactivity [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(5): 554-559.
- [5] MUSHTAQ F, MAT R, ANI F N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 39: 555-574.
- [6] 张彦军, 郑闰, 张超凡, 等. 煤炭微波热解技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2017, 45(12): 205-211.  
ZHANG Yanjun, ZHENG Run, ZHANG Chaofan, et al. A review of microwave pyrolysis technology of coal [J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(12): 205-211.
- [7] 周军, 杨哲, 吴雷, 等. CO<sub>2</sub> 气氛中低变质煤微波热解研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(10): 2465-2471.  
ZHOU Jun, YANG Zhe, WU Lei, et al. Study on microwave pyrolysis of low rank coal under CO<sub>2</sub> atmosphere [J]. Journal of China

- Coal Society, 2015, 40(10):2465-2471.
- [8] 脱凯用,王卓雅,蒋本杰,等. 低阶煤微波辅助催化热解焦油特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(8):235-242.  
TUO Kaiyong, WANG Zhuoya, JIANG Benjie, et al. Study on characteristics of tar from low-rank coal via microwave-assisted catalytic pyrolysis[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(8):235-242.
- [9] LESTINSKY P, GRYCOVA B, PRYSZCZ A, et al. Hydrogen production from microwave catalytic pyrolysis of spruce sawdust[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 124:175-179.
- [10] 解强,梁鼎成,田萌,等. 升温速率对神木煤热解半焦结构性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(7):798-805.  
XIE Qiang, LIANG Dingcheng, TIAN Meng, et al. Influence of heating rate on structure of chars derived from pyrolysis of Shenmu coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(7):798-805.
- [11] FENG B, BHATIA S K, BARRY J C. Variation of the crystalline structure of coal char during gasification[J]. Energy & Fuel, 2003, 17(3):744-754.
- [12] FUJIMOTO H. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures[J]. Carbon, 2003, 41(8):1585-1592.
- [13] LIU S Q, ZHANG Y J, TUO K Y, et al. Structure, electrical conductivity, and dielectric properties of semi-coke derived from microwave-pyrolyzed low-rank coal[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 178:139-147.
- [14] 张彦军,脱凯用,闫艳,等. 低阶煤对微波的介电响应研究[J]. 煤炭工程, 2018, 50(4):135-140.  
ZHANG Yanjun, TUO Kaiyong, YAN Yan, et al. Study on dielectric response characteristics of low-rank coal[J]. Coal Engineering, 2018, 50(4):135-140.
- [15] LIU H Y, XU L, YAN J, et al. Effect of coal rank on structure and dielectric properties of chars[J]. Fuel, 2015, 153:249-256.
- [16] 李霞,曾凡桂,王威,等. 低中煤级煤结构演化的 FTIR 表征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(12):2900-2908.  
LI Xia, ZENG Fangui, WANG Wei, et al. FTIR characterization of structural evolution in low-middle rank coals[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(12):2900-2908.
- [17] AICH S, NANDI B K, BHATTACHARYA S. Effect of weathering on physico-chemical properties and combustion behavior of an Indian thermal coal[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2019, 6(1):51-62.
- [18] 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.
- [19] LI T T, ZHANG L, DONG L, et al. Effects of gasification atmosphere and temperature on char structural evolution during the gasification of Collie sub-bituminous coal[J]. Fuel, 2014, 117(12):1190-1195.
- [20] WANG F J, ZHANG S, CHEN Z D, et al. Tar reforming using char as catalyst during pyrolysis and gasification of Shengli brown coal[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 105:269-275.
- [21] 公旭中,郭占成,王志. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对高变质程度脱灰煤热解反应性与半焦结构的影响[J]. 化工学报, 2009, 60(9):2321-2326.  
GONG Xuzhong, GUO Zhancheng, WANG Zhi, et al. Effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on pyrolysis reactivity of demineralized higher rank coal and its char structure[J]. CIESC Journal, 2009, 60(9):2321-2326.
- [22] TAMBE S S, NANIWADEKAR M, TIWARY S, et al. Prediction of coal ash fusion temperatures using computational intelligence based models[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2018, 5(4):486-507.