山西高硫气肥煤结构表征与分子模型构建

葛 涛[1,2]，李 洋[1]，WANG Meng[2]，李 芬[1]，张明旭[1]

1. 安徽理工大学材料科学与工程学院，安徽 淮南 232001
2. Department of Civil and Environmental Engineering，University of Houston，Houston Texas 77204，USA

摘 要 气肥煤是炼焦煤的主要煤种之一，研究高硫气肥煤的结构并构建分子结构单元模型，对气肥煤脱硫提质，优化炼焦配煤，节约优质炼焦煤资源具有重要意义。选择山西高阳矿区高硫气肥煤，利用FTIR，^{13}C CP/MAS-NMR，XPS等测试分析方法表征煤中碳、氧、氮、硫赋存特征，结合煤质分析结果，计算芳香结构、脂肪结构和杂原子结构参数，并构建高阳高硫气肥煤分子结构单元模型。研究结果表明：与芳环上π电子形成的羟基π氢键是高阳高硫气肥煤最主要的羟基结构，占比为73.20%，羟基自缔合氢键、醚氧键与羟基形成的氢键含量较高，占羟基总量的24.38%，游离羟基含量仅占2.42%，煤中缔合结构以多聚体形式为主。含氧官能团主要以共轭羰基和酚羟基的形式存在，芳基醚和羧基含量较少。亚甲基是最主要的脂肪烃结构，占比为41.85%，甲基、次甲基占比分别为29.86和28.29%。芳香烃结构主要有苯环五取代、苯环三取代和苯环四取代三种形式，占比分别为41.42%，30.65%和19.82%。芳氢率和芳碳率分别为0.34～0.35和0.73～0.77，芳核平均结构尺寸 X_b 为0.43。煤中噻吩、(亚)砜、硫醇(醚)和无机硫含量分别为35.90%，27.61%，18.40%和18.09%。氮主要以吡啶和吡咯结构存在，质子化吡啶和氮氧化物较少。通过对煤结构的表征，设计分子结构单元中有芳香烃碳原子118个，羧基和羰基共5个，脂肪烃碳原子35个，氧、硫、氮原子各8、2、2个；根据煤中杂原子结构解析结果，确定分子结构模型单元中包含噻吩、亚砜、吡啶、吡咯、酚羟基、醚氧键等官能团。以此研究为基础构建分子式为 $C_{165}H_{128}O_8N_2S_2$ 的高阳高硫气肥煤分子结构单元模型。

关键词 高硫气肥煤；FTIR；^{13}C CP/MAS-NMR；XPS；分子模型
中图分类号： TQ536.9 **文献标识码：** A **DOI：** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3373-06

引 言

炼焦煤是冶金、铸造及化工等部门的重要原料，煤的焦化是煤炭综合利用的重要途径，中国焦炭产量居世界第一位，因此，炼焦煤是最受关注的煤炭资源之一。炼焦煤占中国查明煤炭资源储量的27%左右，其中，优质的焦煤和肥煤属稀缺煤种，不足煤炭资源储量的10%[1]。炼焦煤中硫分会直接影响钢铁的质量，降低高炉生产能力。目前高硫炼焦煤结构的研究多是分别针对某种元素，如碳、氧、硫等，关于高硫炼焦煤整体结构的研究不多，尤其是分子模型的构建尚未见报道。煤结构决定其反应特性及利用途径[2]，因此，针对山西高硫气肥煤，利用多种光谱分析的联合表征，获取精准煤结构参数，对低品质炼焦煤提质利用、优化炼焦煤配煤，节约优质炼焦煤资源具有重要意义。

1 实验部分

根据GB/T 474—2008制样。利用Multi EA 4000元素分析仪、SDS 601定硫仪分别测定样品中的C，H，N及S含量。根据GB/T 215—2003进行煤中形态硫分析。傅里叶红外光谱(FTIR)、^{13}C交叉极化/魔角旋转-核磁共振(^{13}C CP/MAS-NMR)和X射线光电子能谱(XPS)测试分别在IR Tracer-100型傅里叶变换红外光谱仪、JNM-ECZ600R核磁共振谱仪及ESCALAB 250Xi型X-光电子能谱仪上完成，利用Peakfit V4软件对FTIR和^{13}C CP/MAS-NMR谱图进行拟合，XPS谱图拟合软件选择XPS Peak4.1。

收稿日期： 2019-10-27，**修订日期：** 2020-02-12
基金项目： 安徽省自然科学基金项目(2008085ME144)，中国博士后科学基金项目(2018M632519，2014M561809)，高校优秀青年骨干人才国外访问研修项目(gxgwfx2019013)，国家自然科学基金项目(E041102)资助
作者简介： 葛 涛，1980年生，安徽理工大学材料科学与工程学院副教授 e-mail：getao2007@163.com

2 结果与讨论

2.1 煤质分析

高阳气肥煤煤质分析结果见表 1。煤中全硫为 3.11%，为高硫煤。煤中硫以有机硫为主，有机硫含量超过 80%。

2.2 煤结构 FTIR 解析

2.2.1 羟基基团

煤中羟基主要存在于端基和侧链中，羟基在断裂、交联键时具有很强的活化效应。在 FTIR 中的吸收振动波数范围为 3 700～3 200 cm^{-1}，羟基的存在形式主要有 6 种，因此羟基的 FTIR 拟合一般有 4～7 个峰[3]。高阳高硫气肥煤中羟基基团 FTIR 拟合谱图共有 7 个特征峰，如图 1 所示，R^2 达到 0.996，拟合效果良好。表征结果见表 2。

表 1 煤质分析表

Table 1 Coal quality analysis

工业分析/%			元素分析/%					形态硫分析%			H/C	O/C
M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	S_s	S_p	S_o		
1.60	12.13	34.67	84.78	5.30	5.52	1.29	3.11	5.08	13.02	81.90	0.75	0.05

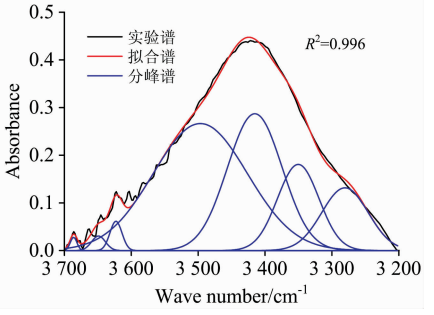


图 1 煤中羟基 FTIR 拟合谱图

Fig. 1 Hydroxy FTIR fitting spectra of coal

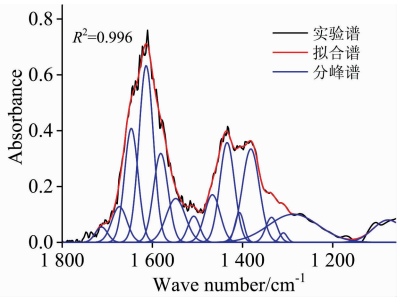


图 2 煤含氧官能团 FTIR 拟合谱图

Fig. 2 Oxygen groups FTIR fitting spectra of coal

表 2 煤中羟基基团 FTIR 解析表

Table 2 FTIR analysis for hydroxyl groups in coal

峰位置 /cm^{-1}	峰面积	相对含量/%	化学结构
3 686	0.35	0.33	Free hydroxyl groups
3 649	0.81	0.77	Free hydroxyl groups
3 623	1.38	1.32	Free hydroxyl groups
3 497	47.00	45.00	OH…π
3 415	29.45	28.20	OH…π
3 350	14.02	13.42	OH…OH
3 281	11.44	10.96	OH…O

根据表 2 可知，与芳环上 π 电子形成的羟基 π 氢键是高阳高硫气肥煤最主要的羟基结构，占比为 73.20%。煤中游离羟基含量很少，仅占 2.42%，表明煤中脂链的环化与官能团有强烈的的缩合作用，减弱了游离羟基的伸缩振动。氢键是煤缔合模型的重要标志，高阳煤中羟基自缔合氢键、醚氧键与羟基形成的氢键含量较高，占羟基总量的 24.38%，因此，煤中缔合结构以多聚体形式为主。

2.2.2 含氧官能团

1 800～1 000 cm^{-1}是煤中羧基、羰基、醚氧键等含氧官能团的波数范围，该区间还包括 C═S， Si—O—Si，Si—O—C 等杂原子结构伸缩振动的吸收峰[4]，以及—CH_2 和—CH_3的弯曲振动，芳核 C═C 伸缩振动的吸收峰[5]。高阳煤在1 020～1 030 cm^{-1}区域出现较强的硅伸缩振动吸收峰，为了减少干扰，将拟合区间调整为 1 060～1 800 cm^{-1}，拟合谱图如图 2 所示。含氧官能团的 FTIR 拟合一般有 13～18 峰[6]。本工作拟合出 15 个特征峰，R^2 达到 0.996，拟合效果理想。解析结果见表 3，高阳煤中含氧官能团主要以共轭羰基和酚羟基的形式存在，芳基醚和羧基含量较少。

表 3 煤中含氧官能团 FTIR 解析表

Table 3 Oxygen containing functional groups in coal FTIR analytical

峰位置 /cm^{-1}	峰面积	相对含量 /%	化学结构
1 077	6.71	4.91	aryl ethers
1 287	14.01	10.25	C—O phenols
1 309	0.70	0.51	C—O phenols
1 336	2.88	2.11	C—O phenols
1 382	15.84	11.59	—CH_3
1 407	2.64	1.93	—CH_3，—CH_2
1 434	14.62	10.70	—CH_3，—CH_2
1 467	7.32	5.35	—CH_3，—CH_2
1 508	3.08	2.25	aromatic C═C
1 548	8.34	6.10	aromatic C═C
1 581	12.82	9.38	aromatic C═C
1 613	25.2	18.45	conjugated C═O
1 647	15.29	11.18	conjugated C═O
1 673	5.36	3.92	carboxylic acid
1 712	1.87	1.37	carboxylic acid

2.2.3　脂肪烃结构

煤中脂肪烃结构包括链状脂肪烃和环状脂肪烃，在 FT-IR 谱图上的波数区间是 3 000～2 800 cm^{-1}。脂肪结构的 FTIR 拟合根据脂氢的类型一般以 6～9 个峰为宜[7]。高阳煤中脂肪烃结构共有 9 个拟合特征峰，如图 3 所示。2 999 cm^{-1}处有一个极弱的特征峰，舍弃会影响拟合效果，因此予以保留，各种结构相对含量见表 4。

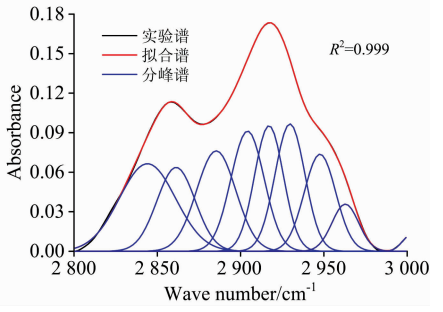


图 3　煤中脂肪烃结构 FTIR 拟合谱图

Fig. 3　FTIR fitting spectra of aliphatic hydrocarbon structure in coal

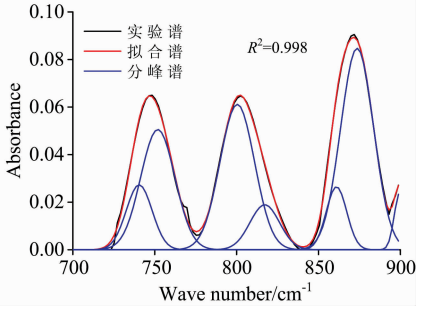


图 4　煤中芳香烃结构 FTIR 拟合谱图

Fig. 4　FTIR fitting spectra of aromatic hydrocarbon structure in coal

表 4　煤中脂肪烃结构 FTIR 解析表

Table 4　FTIR analysis for aliphatic hydrocarbon structure in coal

峰位置 /cm^{-1}	峰面积	相对含量 /%	化学结构
2 844	2.81	17.55	sym. R_2CH_2
2 861	1.83	11.43	sym. R_2CH_2
2 885	2.25	14.05	sym. R_3CH
2 904	2.28	14.24	sym. R_3CH
2 917	2.06	12.87	asym. R_2CH_2
2 929	2.19	13.68	asym. RCH_3
2 948	1.75	10.81	asym. RCH_3
2 962	0.72	4.50	asym. RCH_3
2 999	0.14	0.87	asym. RCH_3

9 个拟合峰分别归属于甲基、亚甲基和次甲基的伸缩振动，其中，亚甲基是最主要的脂肪烃结构，占比为 41.85%，甲基、次甲基占比分别为 29.86 和 28.29%。

2.2.4　芳香烃结构

900～700 cm^{-1}为煤中芳香烃结构的吸收振动波数范围。苯环的取代方式决定了芳香烃结构的解叠谱峰归属不超过 6 个[8]，高阳煤芳香烃结构共有 6 个特征峰，拟合谱如图 4 所示，峰结构归属及相对含量见表 5。高阳高硫气肥煤中的芳香烃结构主要有苯环五取代、苯环三取代和苯环四取代三种形式，其中，苯环五取代结构相对含量达到 41.42%，是最主要的芳香结构，苯环四取代结构含量低于苯环五取代结构，相对含量达到 30.65%。

表 5　煤中芳香结构 FTIR 解析表

Table 5　FTIR analysis for aromatic hydrocarbon structure in coal

峰位置 /cm^{-1}	峰面积	相对含量/%	化学结构
740	0.67	8.11	2 adjacent H deformation
752	1.64	19.82	3 adjacent H deformation
800	2.00	24.23	4 adjacent H deformation
817	0.53	6.42	4 adjacent H deformation
861	0.51	6.23	5 adjacent H deformation
874	2.91	35.19	5 adjacent H deformation

2.2.5　煤 FTIR 结构参数

在利用 FTIR 解析计算煤结构参数时，近似认为煤中只有芳香氢和脂肪氢两类氢原子存在，原子数用谱图中的吸收面积表示[9]。根据煤中芳香烃和脂肪烃结构的 FTIR 解析结果及煤质分析数据计算高阳煤结构的芳氢率和芳碳率。

$$H_{ar}/H = \frac{I_{(700\sim900\ cm^{-1})}}{I_{(700\sim900\ cm^{-1})} + I_{(2\ 800\sim3\ 000\ cm^{-1})}} \tag{1}$$

$$f_{ar\text{-}F} = 1 - \frac{C_{al}}{C} = 1 - \frac{H_{al}}{H} \times \frac{H}{C} \div \frac{H_{al}}{C_{al}} \tag{2}$$

式(1)和式(2)中，H_{ar}/H 代表煤的芳氢率，I 表示为波数区间内吸收峰面积；$f_{ar\text{-}F}$为 FTIR 中煤的芳碳率，$\frac{C_{al}}{C}$和$\frac{H_{al}}{H}$分别是脂碳率和脂氢率，$\frac{H}{C}$是煤中氢碳原子比，$\frac{H_{al}}{C_{al}}$表示脂肪族中的氢碳原子比，一般取经验值 1.8。计算获取高阳高硫气肥煤中芳氢率和芳碳率分别为 0.34 和 0.73。

2.3　煤结构^{13}C CP/MAS-NMR 解析

高阳煤^{13}C CP/MAS-NMR 拟合谱如图 5 所示，由化学位移δ分别为0～90的脂肪碳峰群和100～165的芳香碳峰

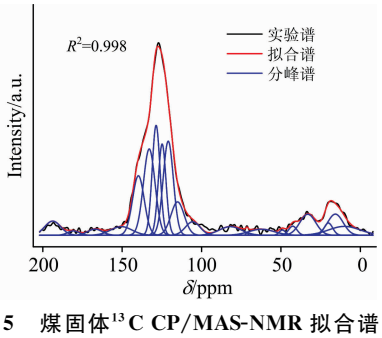


图 5　煤固体^{13}C CP/MAS-NMR 拟合谱图

Fig. 5　^{13}C CP/MAS-NMR fitting spectra of coal

群组成，特征峰归属官能团结构[10]及其化学位移见表 6。

表 6 固体^{13}C CP/MAS-NMR 官能团及化学位移

Table 6 ^{13}C CP/MAS-NMR functional groups and chemical shift

化学位移，10^{-6}	主要官能团结构
14～20	R-CH_3
20～26	Ar-CH_3
26～35	—CH_2—
35～50	CH，C
50～60	O—CH_3，O—CH_2—
60～70	O—CH
75～90	R—O—R
100～129	Ar—H
129～148	Bridgehead(C—C)
148～165	Ar—O
165～185	—COOH
185～200	—C═O

根据式(3)和式(4)分别计算芳核平均结构尺寸 X_b 和芳氢率 H_{ar}/H，计算结果见表 7。

$$X_b = f_a^B / f'_a \tag{3}$$

$$H_{ar}/H = (C/H \times f_a^H \tag{4}$$

式中，f'_a 表示芳烃碳；f_a^H 为质子化芳碳；f_a^B 代表芳香桥碳。

^{13}C CP/MAS-NMR 分析得到的高阳煤中芳氢率、芳碳率分别为 0.35 和 0.77，与 FTIR 的计算结果 0.34 和 0.73 相差较小，分析结果可信。

2.4 杂原子结构 XPS 解析

2.4.1 煤中硫结构

根据表 1 可知，高阳高硫气肥煤中硫以有机硫为主，占全硫含量的 81.90%，无机硫以硫化物硫为主，硫酸盐硫含量低。硫醚(醇)、噻吩、(亚)砜、无机硫的 XPS 电子结合能分别为 162.2～16.3.2，164.0～164.4，165～168 和 168.5 eV 以上[11]。高阳煤中硫的 XPS 拟合谱图中出现了 4 个特征峰，如图 6 所示，解析结果见表 8。

表 7 煤中的 ^{13}C-NMR 结构参数

Table 7 ^{13}C-NMR structural parameters in coal

f_{ar}	f_{al}	f_{al}^*	f_{al}^H	f_{al}^O	f_a^C	f'_a	f_a^H	f_a^N	f_a^S	f_a^B	f_a^P	X_b	H_{ar}/H
0.77	0.23	0.06	0.14	0.03	0.03	0.74	0.26	0.48	0.12	0.32	0.04	0.43	0.35

注：f_{ar}芳碳率，f_{al}脂碳率，f_{al}^*甲基碳，f_{al}^H亚甲基碳和次甲基碳，f_{al}^O氧接脂碳，f_a^C羧基碳和羰基碳，f'_a芳烃碳，f_a^H质子化芳碳，f_a^N非质子化芳碳；f_a^S烷基取代芳碳、f_a^B芳香桥碳，f_a^P氧接芳碳。

Note: f_{ar} total aromatic carbon; f_{al} total aliphatic carbon; f_{al}^* methyl carbon; f_{al}^H methine and methylene carbon; f_{al}^O bonded to oxygen; f_a^C carbonyl and carboxyl carbon; f'_a in an aromatic ring; f_a^H protonated aromatic carbon; f_a^N nonprotonated aromatic carbon; f_a^S alkylated aromatic; f_a^B aromatic bridgehead; f_a^P phenolic.

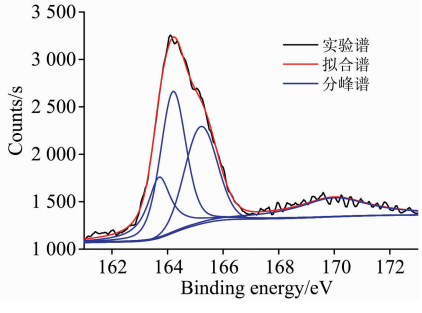


图 6 煤中 S(2*p*)的 XPS 拟合谱图

Fig. 6 XPS fitting spectra of S(2*p*) in coal

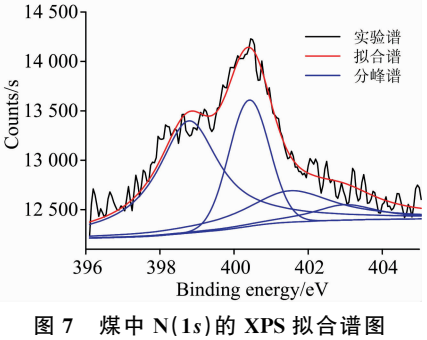


图 7 煤中 N(1*s*)的 XPS 拟合谱图

Fig. 7 XPS fitting spectra of N(1*s*) in coal

拟合结果显示，噻吩是高阳煤中硫最主要的赋存形式，其次是(亚)砜和硫醇(醚)，这符合气肥煤的煤质特性。无机硫含量为 18.09%，与形态硫的分析结果 18.10%一致。

2.4.2 煤中氮结构

氮元素一般以吡啶氮、吡咯氮、质子化吡啶、氮氧化物四种结构赋存在煤中，其电子结合能分别为(398.8±0.4)，(400.2±0.3)，(401.4±0.3)和(402.9±0.5) eV[12]。高阳煤中四种氮结构的拟合谱见图 7，分析结果见表 9。

表 8 煤中 S(2*p*)的 XPS 解析表

Table 8 XPS analysis of S(2*p*) in coal

特征峰归属	电子结合能/eV	峰面积	相对含量/%
硫醚(醇)	163.70	1 001.13	18.40
噻吩	164.09	1 952.44	35.90
(亚)砜	165.15	1 502.00	27.61
无机硫	170.00	983.99	18.09

表 9 煤中 N(1*s*)的 XPS 解析

Table 9 XPS analysis of N(1*s*) in coal

特征峰归属	电子结合能/eV	峰面积	相对含量/%
吡啶氮	398.78	3 585.05	49.20
吡咯氮	400.41	1 752.85	24.05
质子化吡啶	401.52	1 425.41	19.56
氮氧化物	403.00	523.33	7.19

芳香环边缘上的吡啶和吡咯是高阳煤中最主要的氮结构，占比超过 70%，镶嵌于煤分子多重芳香结构单元内部的质子化吡啶含量接近 20%，氮氧化物含量仅为 7.19%。因此，煤样受氧化程度低。

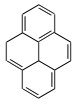
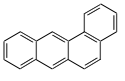
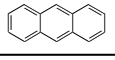
2.5　高阳高硫气肥煤分子结构单元模型

2.5.1　芳香碳结构

高阳高硫气肥煤中碳含量为 84.78%，芳香结构单元以 3～5 个缩合环数为主，芘、菲和蒽是中等煤化度烟煤基本单元核的主要结构环[13]。根据高阳煤的 X_b 是 0.43，设计分子结构单元模型中芳香结构单元及个数见表 10，分子结构模型中芳烃碳原子个数为 118。f'_a 和 f_a^C 分别为 0.74 和 0.03，因此，羰基碳和羧基碳之和为 5 个。

表 10　煤分子结构模型中芳香结构单元

Table 10　Aromatic structural unit in coal molecular structure model

芳香结构单元类型	个数	芳香结构单元类型	个数
	1		2
	4		1

2.5.2　脂肪碳结构

煤中脂肪结构以烷基侧链、环烷烃和氢化芳烃的形式存在，侧链长度随煤化程度的增加而迅速减小[14]。根据 ^{13}C CP/MAS-NMR 和 FTIR 的分析结果，确定结构单元模型中脂肪碳原子数为 35～44 个，其中，甲基碳、亚甲基碳、次甲基碳的个数分别为 10～13，15～18，10～13 个。

2.5.3　杂原子结构

氧是煤中最丰富的杂原子，硫和氮是煤炭综合利用过程中主要关注的常量有害元素。根据煤质分析结果及单元模型碳原子数计算确定氧、硫、氮的原子个数分别为 8，2 和 2。XPS 分析结果可知结构单元模型中一定有 1 个噻吩结构，另外 1 个硫原子被硫醇、硫醚、砜、亚砜以及无机硫占据；吡啶占有 1 氮原子，吡咯和质子化吡啶结构共用 1 个氮原子。根据 FTIR 解析结果及结构中氧原子个数，去除亚砜中的氧原子，结构模型中羰基、酚羟基、醚氧键个数分别为 4，2 和 1。

2.5.4　分子结构单元模型

根据以上结构单元的分析结果，结构模型中碳原子总数为 165～174 个，根据高阳煤元素分析中的碳氢原子个数比，计算得到分子结构模型中氢原子个数为 124～131 个。构建高阳煤分子结构单元模型，如图 8 所示，分子式为 $C_{165}H_{128}O_8N_2S_2$。

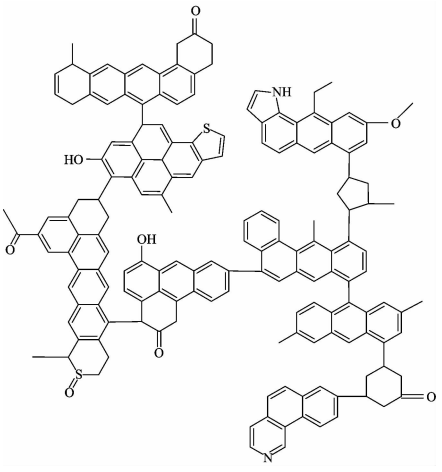


图 8　高阳高硫气肥煤分子结构单元模型

Fig. 8　Molecular structural unit model in high sulfur gas-fat coal of Gaoyang

3　结　论

(1)高阳高硫气肥煤 FTIR 分析结果显示，与芳环上 π 电子形成的羟基 π 氢键是最主要的煤中羟基结构，羟基自缔合氢键、醚氧键与羟基形成的氢键含量较高，煤中游离羟基含量很少。煤中缔合结构以多聚体形式为主，脂链的环化与官能团有强烈的的缩合作用。含氧官能团主要以共轭羰基和酚羟基的形式存在，芳基醚和羧基含量较少。脂肪烃结构中甲基、亚甲基、次甲基占比分别为 29.86，41.85%和 28.29%。芳香烃结构以有苯环五取代为主，其次是苯环四取代和三取代。通过计算获取高阳高硫气肥煤中芳氢率和芳碳率分别为 0.34 和 0.73。

(2)^{13}C CP/MAS-NMR 解析并计算了 12 种高阳高硫气肥煤的结构参数，得到煤中芳氢率、芳碳率分别为 0.35 和 0.77，与 FTIR 的计算结果数据相差较小。

(3)噻吩是高阳高硫气肥煤中硫最主要的赋存形式，其次是(亚)砜和硫醇(醚)，无机硫含量为 18.09%。煤中氮主要以吡啶和吡咯结构存在，质子化吡啶和氮氧化物较少。

(4)根据高阳气肥煤的 X_b，设计分子结构单元模型中芳烃碳原子个数为 118。确定模型中羰基、羧基、甲基碳、亚甲基碳、次甲基碳个数和各种杂原子结构。首次提出并构建了含有典型有机硫官能团，分子式为 $C_{165}H_{128}O_8N_2S_2$ 的高阳高硫气肥煤结构单元模型。

References

[1] Hiroyuki K. Fuel Processing Technology, 2019, 188(1): 105.

[2] Manoj B. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 3(2): 123.

[3] GE Tao, ZHANG Ming-xu, CAI Chuan-chuan(葛　涛，张明旭，蔡川川). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2017, 42(S2): 500.

[4] You Z, Boris A, Yuling W, et al. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2018, 40(12): 1.
[5] Baysl M, Yildiz B. International Journal of Coal Geology, 2016, 163: 166.
[6] HAN Feng, ZHANG Yan-guo, MENG Ai-hong, et al(韩 峰, 张衍国, 蒙爱红, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2014, 39(11): 2293.
[7] AN Wen-bo, WANG Lai-gui, LIU Xiang-feng, et al(安文博, 王来贵, 刘向峰, 等). Polymer Bulletin(高分子通报), 2018, (3): 67.
[8] GE Tao, MA Xiang-mei, ZHANG Ming-xu(葛 涛, 马祥梅, 张明旭). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(8): 2146.
[9] XU Fang, LIU Hui, WANG qing, et al(徐 芳, 刘 辉, 王 擎, 等). Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报), 2017, 68(11): 4272.
[10] Yang Fan, Hou Yucui, Wu Weize, et al. Energy & Fuels, 2017, 31: 12072.
[11] Tang Yuegang, Huan Xuan, Lan Chunyuan. Acta Geologica Sinica(English Edition), 2018, 92(3): 1218.
[12] Phiri Z, Everson R C, Neomagus H W J P, et al. Applied Energy, 2018, 216: 414.
[13] WEI Shuai, YAN Guo-chao, ZHANG Zhi-qiang, et al(魏 帅, 严国超, 张志强, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2018, 43(2): 555.
[14] QIN Zhi-hong, BU Liang-hui, LI Xiang(秦志宏, 卜良辉, 李 祥). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2018, 46(12): 1409.

Structural Characterization and Molecular Model Construction of Gas-Fat Coal With High Sulfur in Shanxi

GE Tao[1,2], LI Yang[1], WANG Meng[2], LI Fen[1], ZHANG Ming-xu[1]
1. Department of Material Science & Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China
2. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Houston, Houston Texas 77204, USA

Abstract Gas-fat coal is one of the main coal types of coking coal. To study the structure of high sulfur gas fat coal and construct a molecular structural unit model is of great significance for desulfurization and upgrading, optimizing coking coal blending and saving high quality coking coal resources. The high sulfur gas-fat coal in Gaoyang mining area in Shanxi was selected. Its carbon, oxygen, nitrogen and sulfur structural characteristics were characterized by FTIR, ^{13}C CP/MAS-NMR and XPS. The molecular structure unit model of Gaoyang high sulfur gas-fat coal was constructed by combining the results of coal quality analysis, calculate aromatic structure, fat structure and hetero atom structure parameters. The results show that the hydroxy π hydrogen bond formed by π electrons on the aromatic ring is the most important hydroxy structure of Gaoyang high sulfur gas fat coal, accounting for 73.20%. Hydroxyl self-association hydrogen bond, ether oxygen bond and hydroxyl group form a high hydrogen bond content, accounting for 24.38% of the total hydroxyl groups. The free hydroxyl content is only 2.42%, and the association structure in coal is mainly in the form of the multimer. Conjugated carbonyl and phenolic hydroxyl are mainly forms of the oxygen containing functional groups. The aryl ether and carboxyl groups are low. Methylene is the most important aliphatic hydrocarbon structure. Accounting for 41.85%. The proportion of methyl and methine groups was 29.86 and 28.29% respectively. The aromatic hydrocarbon structure mainly has three forms of benzene ring penta-substituted, benzene ring tri-substituted and benzene ring tetra-substituted, accounting for 41.42%, 30.65% and 19.82%, respectively. The aromatic hydrogen ratio and the aromatic carbon ratio is 0.34～0.35 and 0.73～0.77 respectively. The average structure size of the aromatic nucleus X_b was 0.43. The contents of thiophene, (sub)sulfone, thioether (thiol) and inorganic sulfur in coal is 35.90%, 27.61%, 18.40% and 18.09% respectively. Nitrogen is mainly present in the structure of pyridine and pyrrole, with less protonated pyridine and nitrogen oxides. The molecular structure unit has 118 aromatic carbon atoms, 5 carboxyl groups and carbonyl groups, 35 aliphatic hydrocarbon atoms, and 8, 2, 2 oxygen, sulfur and nitrogen atoms. According to the analysis of the structure of heteroatoms in coal. It is determined that the molecular structure model unit contains functional groups such as thiophene, sulfoxide, pyridine, pyrrole, phenolic hydroxyl group, ether oxygen bond and the like. The molecular structure unit model of high-yang high-sulfur gas fat coal with molecular formula $C_{165}H_{128}O_8N_2S_2$ was constructed.

Keywords High sulfur gas-fat coal; FTIR; ^{13}C CP/MAS-NMR; XPS; Molecular model

(Received Oct. 27, 2019; accepted Feb. 12, 2020)