

红外光谱定量研究不同煤阶煤的化学结构

郝盼云^{1,2}, 孟艳军^{1,2,3*}, 曾凡桂^{1,2}, 闫涛滔^{1,2}, 徐光波⁴

1. 太原理工大学地球科学与工程系, 山西 太原 030024
2. 煤与煤系气地质山西省重点实验室, 山西 太原 030024
3. 煤与煤层气共采国家重点实验室, 山西 晋城 048000
4. 中国石油天然气股份有限公司山西煤层气勘探开发分公司, 山西 晋城 048000

摘要 为定量研究不同煤阶煤的化学结构, 借助傅里叶红外光谱, 对河曲长焰煤、柳林焦煤及晋城无烟煤进行了化学结构表征。从红外的四个谱段来看, 每一谱段都发生了一定的变化。在芳香结构中, 河曲煤有5个峰位, 柳林煤减小为3个峰位, 而后至晋城煤又增加到5个峰位。在含氧官能团中, 随着煤阶的升高, 波数在 $1\ 100\sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 的峰面积逐渐减小, 峰形变得平缓, 这说明煤化作用是富碳、脱氧的过程。在脂肪烃中, 谱图中波数在 $2\ 952\ \text{cm}^{-1}$ 附近的肩峰加宽, 说明甲基的含量增加。波数在 $2\ 895\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰形逐渐变缓, 说明次甲基的含量减小。在氢键范围内, 随着煤阶的增高, 谱图先变缓后变陡, 波数在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近变化尤为突出, 说明煤中自缔合羟基的含量先减小后增加。并运用 Origin7.5 软件对所得到的红外谱图进行分峰拟合及归属。结果表明: 苯环的取代方式主要以三取代为主, 随着煤阶的增高, 苯环三、四取代含量下降, 二、五取代含量升高; 其中苯环三取代的含量由63%降至32%, 苯环四取代由17.21%降至12.86%, 而苯环二取代则由12.36%增至24.44%, 苯环五取代由6.55%增至26.58%。红外归属中, 不同煤阶煤灰分的百分含量, 与其工业分析中灰分含量有很好地对应。随着煤阶的增高, 碳氧单键的比例由37.22%降至27.83%; 碳碳双键含量由31.02%升高到36.86%, 而后又降至25.42%; 碳氧双键含量有微小变化, 由13.07%降到13.02%, 然后又升至13.81%。脂肪烃中, 随着煤化程度的加深, 甲基对称伸缩振动占比分别为11.67%, 11.81%和12.92%, 甲基反对称伸缩振动占比分别为18.74%, 18.94%, 24.76%, 而次甲基的伸缩振动占比分别为17.38%, 12.53%, 11.57%, 亚甲基对称伸缩振动占比分别为18.09%, 18.14%和15.43%, 亚甲基的反对称伸缩振动占比分别为34.41%, 38.58%和35.32%。亚甲基的对称与反对称的比例都出现先增加后减小的趋势; 甲基的对称与反对称伸缩振动的比例则呈增加趋势; 次甲基的含量呈降低趋势。羟基-N 氢键存在于河曲煤与柳林煤中, 晋城煤无此类氢键; 煤阶越低, 其百分含量越大。随着煤阶的增高, 环状缩合氢键由19.03%降至12.71%, 羟基-醚氢键由27.20%降至16.89%; 这是由于低煤阶煤中羧酸、羟基等含氧官能团的含量高。自缔合羟基含量先由39.63%减小到34.78%, 而后又增加至37.88%; 而羟基- π 氢键的含量由9.84%上升至27.77%。这些变化揭示了煤化作用是一个富碳、去氢、脱氧、去除杂原子的复杂演化过程; 对探索煤大分子结构演化特征及控制机理有借鉴意义。

关键词 煤; 傅里叶红外; 化学结构; 煤化程度

中图分类号: TQ533.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0787-06

引言

煤分子具有非晶态、非均质及难溶性的特点, 人们对煤分子的认识还处于表象阶段^[1-3]。FTIR(Fourier transform in-

frared spectroscopy)作为一种非破坏性测试手段, 近年来已被广泛应用于煤化学结构的表征, 定量分析煤中官能团的含量^[4]。前人借助红外光谱测试手段, 对不同煤阶煤的结构及结构参数进行了研究。赵云刚^[5]等运用红外光谱研究脱灰对伊敏褐煤化学结构的变化, 发现芳氢与脂氢含量发生了变

收稿日期: 2019-01-26, 修订日期: 2019-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41702175), 国家科技重大专项项目(2016ZX05065), 山西省煤层气联合研究基金项目(2015012011)资助

作者简介: 郝盼云, 1992年生, 太原理工大学地球科学与工程系硕士研究生 e-mail: 1439104393@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: mengyanjun@tyut.edu.cn

化, 亚甲基含量减小, 甲基含量增加, 结构参数中 I_1 , I_2 和 A 的值均有一定程度的增加。Geng^[6]等采用红外光谱手段、用反褶积的方法得到了 37 种煤—COOH 的峰面积, 与化学分析结果吻合。李霞^[7]等对 28 种低中阶煤进行红外光谱分析, 获得了结构参数及演化规律。朱亚明^[8]等利用 FTIR 光谱及分峰拟合的方法, 研究了精制煤沥青在不同热转化温度下的结构变化, 主要分析了芳香性指数 (I_{ar})、支链化指数 (CH_3/CH_2)、各基础官能团 (C—O, C=O, 芳核 C=C) 含量、芳环取代种类的变化情况。宋昱^[9]等借助 FTIR 和 ¹³CNMR 测试方法对东胜长焰煤热解后含氧官能团进行了分析, 认为东胜煤中含氧官能团的羧基活性最强, 羰基最弱。郑庆荣^[10]等通过对选取的 5 种中等变质程度煤进行 FTIR 分析, 发现羟基与氧碳原子比的关系较为复杂。然而, 以往研究对于不同煤阶煤中不同化学组分官能团的变化鲜有报道。我们选取河曲长焰煤、柳林焦煤和晋城无烟煤为研究对象, 借助傅里叶红外光谱测试手段, 通过对测得的红外光谱进行分段分峰拟合及归属, 获得三种不同煤阶煤的官能团的相对比例, 揭示三种不同变质程度煤化学结构中官能团的变化特征, 有望为煤结构的演化提供参考。

1 实验部分

1.1 样品采集

此次实验的煤样采自于山西省河曲矿区沙坪煤矿、柳林矿区沙曲煤矿与晋城矿区永红煤矿, 为典型的低、中、高阶煤样品。按《煤层煤样采取方法》(GB/T 482—2008) 规范, 样品采自矿井的新鲜采煤工作面, 然后立即装入采样袋内, 并将袋口扎紧, 防止污染和氧化。在实验室将采集的煤样研磨至 200 目以下, 放在试剂袋中, 贴上标签, 密封保存, 备用。

1.2 煤样红外光谱测定

用太原理工大学煤科学与技术重点实验室的德国 BEU-KER 公司生产的 VERTEX70 红外光谱仪对样品进行测定。步骤如下: (1) 用称量纸称取溴化钾约 100 mg, 置于玛瑙研钵中, 并加入少许煤样 ($m_{煤样} : m_{KBr}$ 为 1 : 100), 充分混合, 磨细; (2) 将其装入模具内, 并将模具置于压片机上真空加压至 $90\ 000\ N \cdot cm^{-2}$, 受压 1 min; (3) 用镊子取出 0.1~1.0 mm 厚的透明圆形薄片置于样品架中固定; (4) 先扫描测量背景, 再将样品放入红外光谱仪的样品室测试, 仪器累计扫描 16 次。

1.3 煤样基础数据

煤样的工业分析和元素分析分别依据国标 (GB/T 212—2008) 及 (GB/T 476—2008) 测定, 实验在中科院煤化所完成, 测试结果见表 1。

由表 1 可知, 随着煤变质程度的加深, 水分、挥发份含量减小, 煤化过程是一个富碳、去氢、脱氧、去除杂原子的过程。

表 1 不同煤阶煤工业分析、元素分析

Table 1 The proximate & ultimate analyses of coals with different ranks

煤样	工业分析/Wt%			元素分析/Wt%, daf				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}
河曲煤	3.3	6.74	36.28	84.25	4.71	7.11	1.55	2.38
柳林煤	0.58	19.31	21.94	87.18	4.67	6.12	1.32	0.71
晋城煤	0.52	12.10	7.63	92.95	3.04	2.52	1.12	0.37

2 结果与讨论

2.1 样品的红外光谱图

红外光谱主要包含指纹区和官能团区, $1\ 300 \sim 4\ 000\ cm^{-1}$ 的区域称之为官能团区; $650 \sim 1\ 300\ cm^{-1}$ 吸收峰的特征峰强, 可用于区别不同化合物结构上的微小差异。如人的指纹, 故称为指纹区。

经校准基线后的不同煤阶煤红外图谱如图 1 所示。不同煤阶煤在指纹区的峰形有明显变化, 芳香氢 ($700 \sim 900\ cm^{-1}$) 的取代方式发生了改变, 尤其是低中煤阶过渡阶段。这是由于该阶段存在第二次煤化作用跃变, 导致煤中基本单元芳环数量的改变。在官能团区, 随着煤阶的升高, 波数在 $1\ 446\ cm^{-1}$ 附近吸收峰有微弱增加, 在 $1\ 610\ cm^{-1}$ 附近明显减小; 此外, 脂肪链的结构也发生了改变, 氢键的吸收峰随煤化作用的加深先减弱后增强。

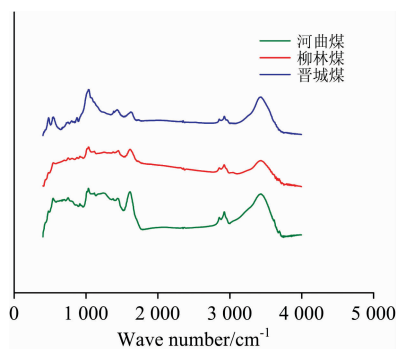


图 1 不同煤阶煤的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of coals with different ranks

2.2 样品不同化学组分的红外光谱图

运用 origin7.5 软件对煤样的红外数据进行分峰拟合及归属。整个谱图可划分为 4 部分, 即 $700 \sim 900\ cm^{-1}$ 的芳香结构 [图 2(a)], $1\ 000 \sim 1\ 800\ cm^{-1}$ 的含氧官能团 [图 2(b)], $2\ 800 \sim 3\ 000\ cm^{-1}$ 的脂肪官能团 [图 2(c)] 和 $3\ 000 \sim 3\ 600$

cm^{-1} 的羟基官能团[图 2(d)]。

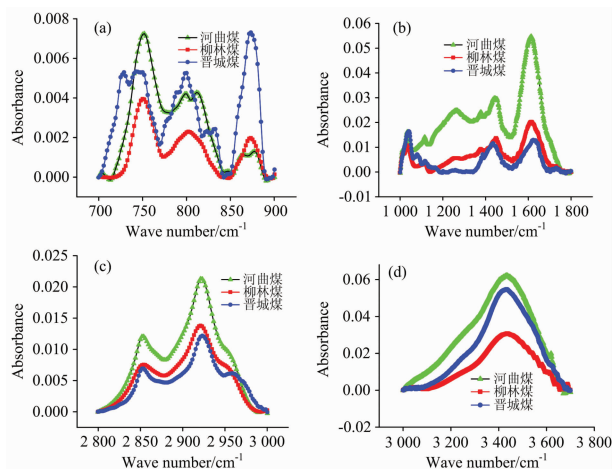


图 2 不同煤阶煤的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of different rank coals

由图 2(a)可知,煤中芳香结构图谱的峰数量发生了改变,河曲煤中有 5 个峰位,柳林煤中有 3 个峰位,晋城无烟煤又出现了 5 个峰。从图 2(b)整体上来看,随着煤阶的增高,含氧官能团的吸光度整体下降,特别是在波数为 $1\ 200\sim 1\ 345\ \text{cm}^{-1}$ 范围内逐渐消失,这证实了煤化作用是富碳、脱氧的过程。从图 2(c)中可以看出,随着煤阶的增高, $2\ 952\ \text{cm}^{-1}$ 附近的肩峰加宽,说明甲基的含量增加。 $2\ 895\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰形逐渐变缓,说明次甲基的含量减小。由图 2(d)可知,随着煤阶的增高,谱线先缓后变陡, $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近变化尤为突出,说明煤中自缩合羟基的含量先减小后增加。这是由于在河曲低阶煤中存在大量的羧基、羟基等含氧官能团;随着煤阶的增高,含氧官能团的含量下降;但在煤化过程的后期,随着芳香族稠环缩合程度的增加,使得煤中羟基在空间上更为接近,自缩合羟基的形成几率增大。

2.2.1 煤中芳香氢

河曲煤、柳林煤、晋城煤的芳香基团光谱拟合见图 3(a), (b)和(c)。为了使拟合图谱更接近实验谱,将 $700\sim 900\ \text{cm}^{-1}$ 拟合了 14~15 个峰,其相关系数均达到 99.9% 以上。三种煤中芳环上的取代方式有四种^[11]: 苯环二取代($730\sim 750\ \text{cm}^{-1}$)、苯环三取代($750\sim 810\ \text{cm}^{-1}$)、苯环四取代($810\sim 850\ \text{cm}^{-1}$)和苯环五取代($850\sim 900\ \text{cm}^{-1}$)。按上述方式进行归属与汇总,得到了不同煤阶、取代方式的柱形图[图 3(d)]。苯环的取代方式主要以三取代为主,低阶煤中达到 63% 以上。随着煤阶的加深,该取代方式明显下降,到晋城无烟煤阶段低至 32%。苯环二取代则由 12.36% 增加至 19.6%,最后达到 24.44%。这种变化在四、五取代芳环中同样存在,苯环四取代由 17.21% 降低到 15.05%,到无烟煤阶段降至 12.86%。苯环五取代则由降低到 6.55% 增加到 18.16%,最后达到 26.58%。由于多种因素综合作用,致使芳核取代方式发生了改变,该原因可能为脂肪链发生了环化、环烷烃脱氢芳构化、芳环上定位基的取代反应和苯环的脱羧反应。

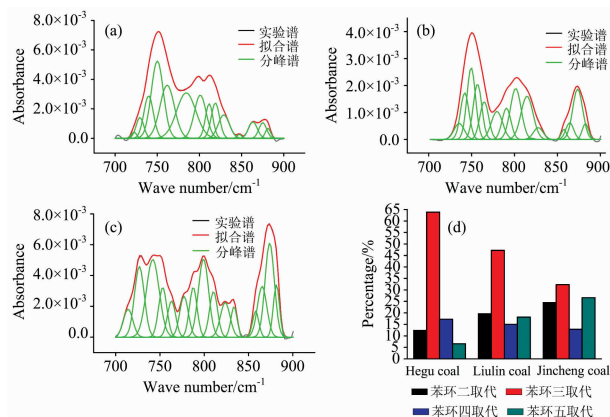


图 3 不同煤阶煤芳香烃 FTIR 拟合谱图及苯环取代的相对含量

Fig. 3 The FTIR fitting spectra of aromatic hydrocarbon and the relative contents of different aromatic hydrogen in different rank coals

2.2.2 煤中含氧官能团

河曲煤、柳林煤、晋城煤的含氧官能团光谱拟合见图 4(a), (b)和(c)。为了使拟合图谱更接近实验谱,将 $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 拟合了 18~19 个峰,其相关系数均达到 99.9% 以上。此波数范围主要为含氧官能团的伸缩振动,此外还含有甲基、亚甲基的变形振动和芳核中的 $\text{C}=\text{C}$ 振动,煤中官能团主要包括醚、羟基、羰基、羧基和酯基。

从图 4 中可以看出, $1\ 010\ \text{cm}^{-1}$ 峰附近归属为灰分, $1\ 033\ \text{cm}^{-1}$ ^[12] 峰归属为 $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ 或 $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$ 中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动, $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 为醚键中 $-\text{C}-\text{O}-$ 伸缩振动。由于官能团之间相互影响,含有 $-\text{C}-\text{O}-$ 出现交叉效应,峰形出现重叠,于是将 $1\ 033\sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 归属为醇、酚、醚、苯氧基、酸、酯中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动。波数在 $1\ 375\ \text{cm}^{-1}$ 的峰为甲基的对称变形振动,此峰为甲基存在的依据; $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰为甲基的反对称与亚甲基的变形振动; $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 的峰为 $\alpha\text{-CH}_2$ 变角振动。此外,还有芳核中 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动与共轭的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,将 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰归属为羧酸中 $-\text{COOH}$ 的伸缩振动, $1\ 728\ \text{cm}^{-1}$ 归属为共轭体系酯或饱、脂肪醛的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动。

从不同煤阶煤的归属中可以看出,灰分含量较高的煤,其工业分析中灰分含量也高。将不同煤阶煤中含 $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ 的百分含量[见图 4(d)]进行比较,可以发现: $\text{C}-\text{O}$ 含量由 37.22% (河曲煤) 到 29.83% (柳林煤),最后降至 27.83% (晋城煤)。这表明在前三次煤化作用过程中,一直存在碳、氧元素的亏损,即碳、氧元素以某种方式从煤大分子上脱落下来。而 $\text{C}=\text{C}$ 含量出现一个转折点, $\text{C}=\text{C}$ 含量由 31.02% 升高到 36.86%,而后又降至 25.42%。这是因为在第二次煤化作用过程中,一方面是环烷烃脱氢芳构化,另一方面,热解效应和微生物降解作用,导致煤分子侧链脱落,进而煤分子量相对下降。此外, $\text{C}=\text{C}$ 含量下降可能是微生物的降解作用; $\text{C}=\text{O}$ 含量虽出现了转折点,但总体变化不大,由 13.07% 降到 13.02%,

然后又升至 13.81%。

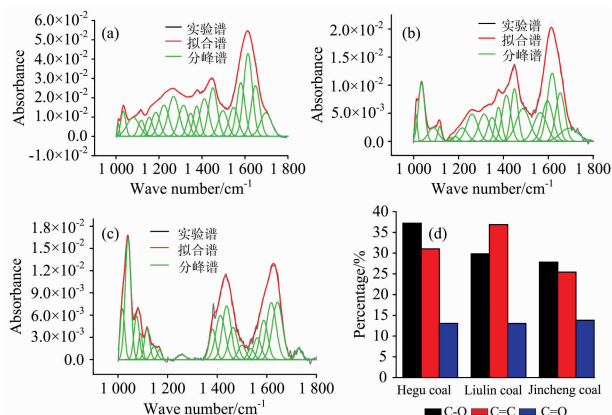


图 4 不同煤阶煤含氧官能团 FTIR 拟合谱图及相对含量

Fig. 4 The FTIR fitting spectra and the relative contents of oxygen-containing functional group in different rank coals

2.2.3 煤中脂肪烃

河曲煤、柳林煤、晋城煤的脂肪烃拟合光谱见图 5(a), (b)和(c)。为了使拟合图谱更接近实验谱,将 2 800~3 000 cm^{-1} 拟合了 6 个峰,其相关系数均达到 99.9%以上。煤中存在三类脂肪类物质:甲基,亚甲基和次甲基,所有图谱在 2 852 与 2 923 cm^{-1} 附近均出现了两个吸收峰,分别为亚甲基的对称和反对称伸缩振动。此外,2 870 与 2 953 cm^{-1} 附近分别归属为甲基的对称和反对称伸缩振动,2 895 cm^{-1} 为次甲基的伸缩振动。

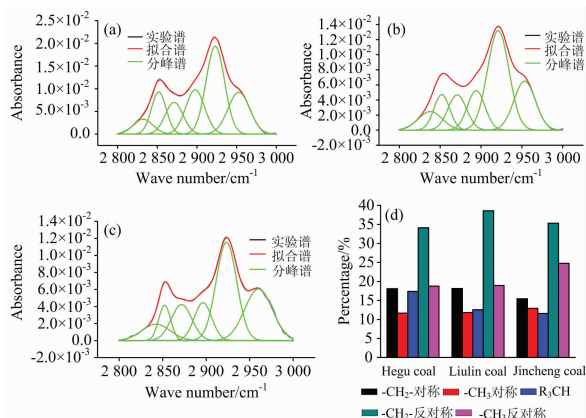


图 5 不同煤阶煤脂肪烃 FTIR 拟合谱图及相对含量

Fig. 5 The FTIR fitting spectra of aliphatic hydrocarbon and the relative contents in different rank coals

从图 5(d)三种煤脂肪烃的相对含量来看,煤阶由低到高亚甲基对称伸缩振动所占比例分别为 18.09%, 18.14%和 15.43%;甲基对称伸缩振动所占百分比分别为 11.67%, 11.81%和 12.92%;次甲基的伸缩振动比例由 17.38%到 12.53%,最后降至 11.57%;亚甲基的反对称伸缩振动所占比例分别为 34.11%, 38.58%和 35.32%;甲基反对称伸缩振动所占百分比分别为 18.74%, 18.94%, 24.76%。从整体上来看,亚甲基的含量先增加后减小,甲基的含量则呈现增

加趋势,次甲基的含量呈降低趋势。

2.2.4 煤中氢键

根据文献[13-14]报道,煤中存在六种羟基形成的氢键,与之相应的吸收峰的位置见表 2^[14]。

表 2 煤中羟基形成的氢键类型及其吸收位置^[14]

Table 2 Types of hydrogen bonds formed by hydroxyl groups in coal and their absorption positions^[14]

氢键类型	吸收峰的位置 ν/cm^{-1}
自由羟基	3 611
羟基和 π 键形成的氢键	3 516
自缔合的羟基形成的氢键	3 400
羟基和醚中的氧形成的氢键	3 300
成环状紧密缔合的羟基形成的氢键	3 200
羟基和 N 原子形成的氢键	3 100~2 800

河曲煤、柳林煤、晋城煤的氢键拟合光谱见图 6(a), (b)和(c)。为了使拟合图谱更接近实验谱,将 3 000~3 700 cm^{-1} 拟合了 6 个峰,其相关系数均达到 99.9%以上。从氢键红外图谱可发现,河曲煤在 3 616 cm^{-1} 处存在一个小尖峰,这是由于羟基之间由于空间位阻不能形成氢键或形成的氢键非常弱时才出现的。多数学者认为此峰为煤中自由羟基的振动,部分学者将其归属为黏土矿物中的结晶水^[15],在这三种煤中,自缔合羟基的含量位居六种类型羟基之首,而羟基-N 氢键的含量最小。

羟基-N 氢键存在于河曲煤与柳林煤中,而晋城煤无此氢键,且煤阶越低,其百分含量越大。随煤阶的增高,含氧官能团含量降低,环状缔合氢键由 19.03%减小到 13.73%,而后降至 12.71%;羟基-醚氢键由 27.20%减小到 20.45%,至晋城煤已减小至 16.89%;自缔合羟基先由 39.63%减小到 34.78%,而后又增加至 37.88%。自缔合羟基含量减小是由于低煤阶煤中羧酸含量高,且羧酸通常以二分子缔合形式存在;而醇和酚以二聚体、多聚体和分子内缔合的形式存在。自缔合羟基含量增加,一方面是由于煤中甲烷析出导致煤分子质量相对下降;另一方面是由于芳香环缩合程度增加,分子内部在空间上的排列更趋于紧密,自缔合羟基的形成的几率增加。羟基- π 氢键的含量在煤化作用过程中呈增加趋势,由 9.84%上升至 21.25%,到晋城无烟煤阶段,其含量达 27.77%。这表明,随着煤化作用的加深,芳香度增大,羟基与芳环上的 π 电子云间通过电荷转移的方式发生氢键作用。

3 结论

从 3 个煤样的红外光谱测试结果来看,随煤阶的增高,可得到如下结论:

(1) 苯环三、四取代含量下降,二、五取代含量上升,且两者间的转化并不存在单一的量变关系。即在煤化作用过程中,可能存在脂肪链的环化、环烷烃脱氢芳构化、芳环上定位基的取代反应和苯环的脱羧反应。

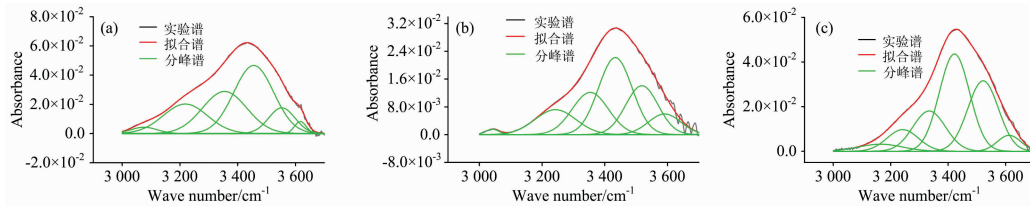


图 6 不同煤阶煤羟基 FTIR 拟合谱图

Fig. 6 The fitting spectra of hydroxy FTIR in different rank coals

(2)含氧官能团也发生了显著变化。碳氧单键由长焰煤到无烟煤下降了 10%，碳氧原子的亏损极有可能以某种形式逸散到气体介质中。C=C 含量先升高后降低。含量升高可能是小分子从煤大分子脱落后煤分子量相对减小以及环烷烃芳构化共同作用的结果；含量降低可能是高温热解及微生物降解共同作用的结果。

(3)亚甲基的对称与反对称的比例都出现先增加后减小的趋势；甲基的对称与反对称伸缩振动的比例则呈现增加趋势；与之相反，次甲基的含量却一直降低。

(4)环状缔合氢键、羟基-醚氢键含量下降，这是由于低阶煤中含有大量的羧酸、羟基等含氧官能团。自缔合羟基的含量先减小后增加。含量减小是含氧官能团在低一中煤阶过渡阶段脱落的结果；含量增加，一方面是由于煤中甲烷析出，煤分子质量相对下降；另一方面可能是由于芳香环缩合程度增加，分子内部在空间上的排列更趋于紧密，自缔合羟基的形成几率增加。而羟基- π 氢键的含量呈增加趋势，这是由于随煤阶的增高(芳香度增大)，羟基与芳环上的 π 电子云间通过电荷转移的方式发生氢键作用的缘故。

References

- [1] Xie Kechang, Li Fan, Feng Jie, et al. Fuel Processing Technology, 2000, 64(1): 241.
- [2] Marzec A. Fuel Processing Technology, 2002, 77(25): 25.
- [3] ZENG Fan-gui, XIE Ke-chang (曾凡桂, 谢克昌). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2004, 29(4): 443.
- [4] Iglesias M J, Delrio J C, Laggoun-Defarge F. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2002, 62(1): 1.
- [5] ZHAO Yun-gang, LI Mei-fen, ZENG Fan-gui(赵云刚, 李美芬, 曾凡桂). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2018, 43(2): 546.
- [6] Geng W, Nakajima T, Takanashi H, et al. Fuel, 2009, 88(1): 139.
- [7] LI Xia, ZENG Fan-gui, WANG Wei, et al(李霞, 曾凡桂, 王威, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2015, 40(12): 2900.
- [8] ZHU Ya-ming, ZHAO Xue-fei, GAO Li-juang, et al(朱亚明, 赵雪飞, 高丽娟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(7): 2076.
- [9] SONG Yu, ZHU Yan-ming, LI Wu(宋昱, 朱炎铭, 李伍). Journal of Fuel Chemistry(燃料化学学报), 2015, 43(5): 519.
- [10] ZHENG Qing-rong, ZENG Fan-gui, ZHANG Shi-tong(郑庆荣, 曾凡桂, 张世同). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2011, 36(3): 481.
- [11] LIANG Hu-zhen, WANG Chuan-ge, ZENG Fan-gui, et al(梁虎珍, 王传格, 曾凡桂, 等). Journal of Fuel Chemistry(燃料化学学报), 2014, 42(2): 129.
- [12] 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.
- [13] FENG Jie, LI Wen-ying, XIE Ke-chang(冯杰, 李文英, 谢克昌). Journal of China University of Mining & Technology(中国矿业大学学报), 2002, 31(5): 362.
- [14] LI Dong-tao, LI Wen, LI Bao-qing(李东涛, 李文, 李保庆). Chemical bulletin(化学通报), 2001, 64(7): 411.
- [15] Machnikowska H, Andrzej Krztoń, Machnikowski J. Fuel, 2002, 81(2): 245.

Quantitative Study of Chemical Structures of Different Rank Coals Based on Infrared Spectroscopy

HAO Pan-yun^{1,2}, MENG Yan-jun^{1,2,3*}, ZENG Fan-gui^{1,2}, YAN Tao-tao^{1,2}, XU Guang-bo⁴

1. Department of Earth Science & Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

2. Shanxi Key Laboratory of Coal and Coal-Measure Gas Geology, Taiyuan 030024, China

3. State Key Laboratory of Coal and CBM Co-Mining, Jincheng 048000, China

4. Shanxi Coalbed Methane Exploration and Development Branch, PetroChina Co., Ltd., Jincheng 048000, China

Abstract The change of chemical structure of coals with different rank is of great significance to the study of macromolecular structure evolution in coal. The chemical structures of Hequ candle coal, Liulin coking coal and Jincheng anthracite coal are characterized by means of fourier transform infrared spectroscopy. From the four parts of the infrared spectrum, each part has undergone certain changes. In the aromatic structure, the Hequ coal has five peaks, and the Liulin coal is reduced to three peaks, and then the Jincheng coal is increased to five peaks. In the oxygen-containing functional group, as the coal rank increases, the peak area of the wave number between 1 100 and 1 350 cm^{-1} gradually decreases. And peaks tend to be flatter which indicates that coalification is a process of being carbon-rich and deoxidized. In aliphatic hydrocarbons, in the spectrum, the shoulder number of the wave number near 2 952 cm^{-1} is widened, which shows an increase in the content of methyl groups. The peak shape near the wave number of 2 895 cm^{-1} gradually slows down, indicating that the content of methine is decreased. In the range of hydrogen bonding, with the increase of coal rank, the spectrum becomes slower and then steeper, and the wave number is more prominent around 3 400 cm^{-1} , indicating that the content of self-associated hydroxyl groups in coal decreases first and then increases. The peak spectrum of the obtained infrared spectrum is fitted and attributed by origin7.5 software. The results show that the substitution of benzene ring is mainly based on tri-substituted, with the deepening of the coal rank, the content of benzene ring tri- or tetra-substituted decreases, and the content of di- and penta-substituted increases; in which the content of the tri-substituted benzene ring is reduced from 63% to 32%, and the content of the benzene ring tetra-substituted is reduced from 17.21% to 12.86%, however, the percentage of di-substituted is from 12.36% to 24.44%, and the percentage of penta-substituted is increased from 6.55% to 26.58%. The ash content in the infrared attribution is higher, and the ash percentage in the industrial analysis is also higher. As the degree of coalification increases, the proportion of the carbon-oxygen single bond decreases from 37.22% to 27.83%. The carbon-carbon double bond content increases from 31.02% to 36.86%, and then decreases to 25.42%, and the carbon-oxygen double bond content changes slightly, from 13.07% to 13.02%, and then increases to 13.81%. In the aliphatic hydrocarbons, with the deepening of the coal rank, the percentage of the methyl symmetric stretching vibration is 11.67%, 11.81% and 12.92% respectively. The percentage of the methyl anti-symmetric stretching vibration is 18.74%, 18.94%, 24.76%, and the methyl content increases. However, the proportion of stretching vibration of methine decreases from 17.38% to 12.53%, and finally decreases to 11.57%. The content of methine decreases. The proportion of methylene symmetric stretching vibration is 18.09%, 18.14% and 15.43% respectively, the proportion of methylene anti-symmetric stretching vibration is 34.41%, 38.58% and 35.32% respectively, and the content of methylene first increases and then decreases. In addition, the hydroxyl-N hydrogen bond is present in the Hequ coal and the Liulin coal, while there is no such hydrogen bond in Jincheng coal, the lower the coal rank, the higher the percentage content, the ring-associated hydrogen bond is reduced from 19.03% to 12.71%, the hydroxyl-ether hydrogen bond is reduced from 27.20% to 16.89%, which is that the content of oxygen-containing functional groups such as carboxylic acid and hydroxyl group in the lower rank coal is higher. The self-associated hydroxyl content decreases from 39.63% to 34.78% and then increases to 37.88%. The content of hydroxy- π hydrogen bond increases from 9.84% to 27.77%. These changes reveal that coalification is a complex evolutionary process of being carbon-rich, dehydrogenation, deoxygenation, and removal of heteroatoms. The research results have reference significance for exploring the evolution characteristics and control mechanism of coal macromolecular structure.

Keywords Coal; FTIR; Chemical structure; Degree of coalification

* Corresponding author

(Received Jan. 26, 2019; accepted Apr. 15, 2019)