

## 高硫肥煤碳结构研究与光谱学表征

葛涛<sup>1,2</sup>, 李洋<sup>1</sup>, Wang Meng<sup>2</sup>, 陈萍<sup>3</sup>, 闵凡飞<sup>1</sup>, 张明旭<sup>1</sup>

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

3. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽淮南 232001

**摘要** 煤结构是煤化学的重要研究内容, 优质肥煤在我国属于稀缺炼焦煤种。碳是煤结构的基本骨架, 是构成煤中有机质及形成焦炭的主要元素。研究高硫肥煤中的碳结构对认知肥煤结构与性质, 提高低品质炼焦煤利用效率具有重要意义。采集并制备山东东滩(DT)和山西水峪(SY)、霍州(HZ)、高阳(GY)四个矿区的肥煤样品, 利用 X-射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)以及 X-射线光电子能谱(XPS)对煤中碳结构进行谱学表征和联合解析, 结合煤质分析结果, 计算不同肥煤样品的碳结构参数。研究结果表明: SY, HZ, GY 和 DT 四种肥煤的芳香度  $f_a$ -XRD 依次增大, 芳香层片的延展度  $L_c$  和堆垛高度  $L_d$  依次减小, 山西煤的芳香碳结构层片在排列规整度和芳香环缩合程度上强于东滩煤。DT 和 GY 煤中芳香烃结构主要以苯环五取代、苯环四取代和苯环三取代形式存在, SY 与 HZ 煤中芳香结构以苯环二取代和苯环四取代为主。DT 和 GY 煤含有较多的支链和较高的芳环缩合度。四种肥煤中脂肪结构均是以亚甲基为主, DT, SY, HZ 和 GY 煤的亚甲基占脂肪结构的比例分别为 46.27%, 48.89%, 44.21% 和 41.85%, 煤中含有较多的烷基侧链。GY 与 DT 煤中甲基含量略高于次甲基, SY 和 HZ 煤则相反, 这主要与不同煤样在成煤期间长脂肪族结构发生断裂的程度有关。SY, HZ, GY 和 DT 煤的芳碳率分别为 0.83, 0.81, 0.74 和 0.68, 芳氢率分别为 0.51, 0.43, 0.34 和 0.29, 煤中芳构化程度依次减小, 芳香环缩合度依次升高。DT 和 HZ 煤的氧化程度较高, DT 煤含有较多的 C—O 结构, 判断 DT 煤中存在较多不易被热分解或不易起化学反应的非活性氧。

**关键词** XRD; FTIR; XPS; 肥煤; 碳结构

**中图分类号**: TQ536.9

**文献标识码**: A

**DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0045-07

## 引言

肥煤是炼焦配煤的重要煤种, 优质肥煤属于我国稀缺煤种。煤结构是煤化学的核心研究内容之一<sup>[1]</sup>, 碳作为煤结构的基本骨架, 是构成煤中有机质及形成焦炭的主要元素, 掌握高硫肥煤中碳结构特征对构建高硫肥煤大分子结构模型、认知肥煤结构与反应性, 提高煤炭利用效率、增加煤炭附加值具有重要意义。

马汝嘉等对陕西凤县无烟煤分子结构进行了表征, 认为煤芳香结构以萘、蒽和菲为主, 脂肪碳以亚甲基、次甲基、脂肪侧链和环烷烃的形式存在, 其中脂肪侧链以短链为主<sup>[2]</sup>。安文博等在研究阜新长焰煤结构时, 发现其芳碳率较

大, 芳香核缩合程度较大, 芳香结构单元排列秩序比较规则<sup>[3]</sup>。

曾凡桂等研究了内蒙五牧场烟煤和山西成庄无烟煤的结构特征<sup>[4-5]</sup>。五牧场煤大分子结构的芳香结构单元包括苯、萘、蒽、菲、醚键、氢化芳环以及邻位亚甲基是连接芳香结构的主要桥键。成庄煤中芳香碳以 2, 3 和 4 环结构为主, 脂肪碳主要以甲、乙基侧链及环烷烃的形式存在。

XRD 是获取煤芳香核平面大小、堆砌高度和微晶结构的有效手段<sup>[6]</sup>, FTIR 能够提供煤中芳香烃和脂肪烃结构参数, XPS 对物料表面化学结构具有高度识别能力<sup>[7]</sup>。利用 XRD, FTIR 和 XPS 分别对山东东滩(DT)及山西水峪(SY)、霍州(HZ)、高阳(GY)四个矿区肥煤进行联合解析, 获取肥煤中碳结构参数及赋存特征。

收稿日期: 2019-12-09, 修订日期: 2020-04-25

基金项目: 高校优秀青年骨干人才国外访问研修项目(gxgwf2019013), 中国博士后科学基金项目(2018M632519), 安徽省自然科学基金项目(2008085ME144), 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2014CB238901)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

## 1 实验部分

### 1.1 样品

根据 GB474—2008 制备煤样, 取 200 目样品密封保存。利用 5E-MAG6600 工业分析仪测定煤样水分、灰分和挥发分。通过 Multi EA 4000 元素分析仪测定样品中的 C, H, N 含量, 利用 SDS 601 智能全自动定硫仪测定样品中 S 的含量。煤样的工业分析和元素分析结果见表 1。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Industrial analysis and elemental analysis of coal samples

煤样	工业分析/%			元素分析/%				H/C	
	M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>d</sub>	C <sub>d</sub>	H <sub>d</sub>	O <sub>d</sub>	N <sub>d</sub>		S <sub>d</sub>
DT	1.12	6.53	36.59	81.45	5.39	8.52	1.52	3.12	0.80
SY	0.90	8.80	17.35	86.71	4.46	4.32	1.39	3.12	0.62
HZ	1.37	10.5	19.07	86.74	4.38	4.99	1.04	2.85	0.61
GY	1.60	12.13	34.67	84.78	5.30	5.52	1.29	3.11	0.75

### 1.2 方法

XRD 测试在岛津 XRD-6000 型分析仪上进行。铜靶辐射 ( $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$ ), 管压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ ,  $D_s=1^\circ$ ,  $S_s=1^\circ$ ,  $R_s=0.3\ \text{mm}$ , 扫描速度  $\omega=3^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

利用日本岛津 IR Tracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪进行样品 FTIR 测试。波数范围为  $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ , 分辨率为  $16\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描次数累加到 32 次。

XPS 测试设备选择赛默飞世尔科技公司 ESCALAB 250Xi 型-X 光电子能谱仪。X 射线激发源: 单色 Al  $K\alpha$  ( $h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$ ), 功率为 150 W, X 射线束斑  $500\ \mu\text{m}$ , 结合能以 C(1s) (284.8 eV) 为定标标准进行校准。

XRD, FTIR 和 XPS 谱图拟合分析软件分别是 Origin9.1, Peak Fit 和 XPS peak。

## 2 结果与讨论

### 2.1 肥煤碳结构 XRD 解析

肥煤 XRD 谱图见图 1, 煤中矿物质形成了一些峰形较尖锐且强度较大的峰。在  $2\theta=35^\circ$  以前有一个明显的宽峰, 包括衍射角在  $26^\circ$  附近的 002 峰和  $19^\circ$  附近的  $\gamma$  带。前者缘于芳香结构单元的平行定向, 后者则与分子中的脂肪族碳(包括脂链和脂环)结构有关。 $2\theta=43^\circ$  左右的低矮衍射峰属于 100 峰, 反映芳香环的缩合程度, 即芳香碳网层片的大小<sup>[8]</sup>。100 峰的半高宽和对应的衍射角误差较大, 因此在拟合过程中采用去除个别影响较大的矿物峰, 并通过多次拟合求取均值的方法以减小误差。

对四种肥煤的 002 衍射峰和 100 衍射峰进行峰拟合, 如图 2 所示。分别利用布拉格方程[式(1)]和谢尔公式[式(2)和式(3)]计算层间距  $d_{002}$  和延展度  $L_a$ 、堆积高度  $L_c$ , 通过式

(4) 计算芳香度  $f_a$ -XRD。微晶结构参数计算结果见表 2。

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta_{002} \quad (1)$$

$$L_c = 0.9 \lambda / (\beta_{002} \cos \theta_{002}) \quad (2)$$

$$L_a = 1.84 \lambda / (\beta_{100} \cos \theta_{100}) \quad (3)$$

$$f_a\text{-XRD} = I_{002} / (I_{002} + I_\gamma) \quad (4)$$

式中,  $\lambda$  为入射光波长  $0.154\ 056\ \text{nm}$ ;  $\beta_{002}$  和  $\beta_{100}$  分别为 002 衍射峰和 100 衍射峰的拟合半峰宽;  $\theta_{002}$  和  $\theta_{100}$  分别为 002 衍射峰和 100 衍射峰的位置;  $I_{002}$  为 002 峰的峰面积,  $I_\gamma$  为  $\gamma$  带的峰面积。

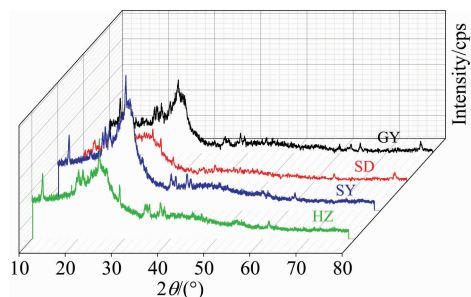


图 1 煤样的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrum of coal sample

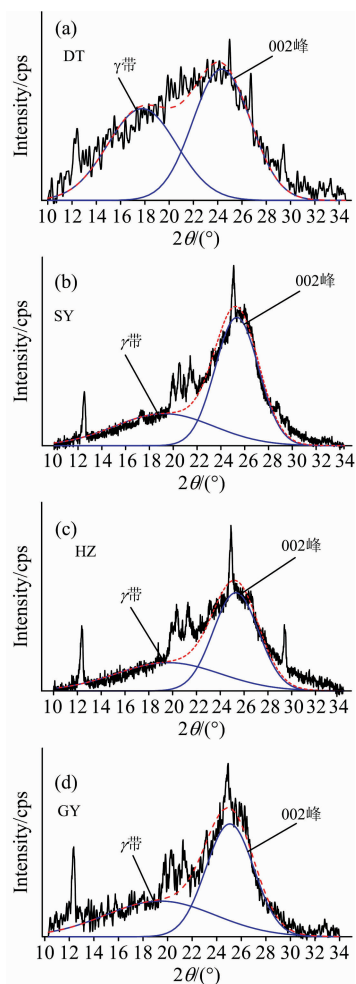


图 2 肥煤 XRD 002 峰拟合谱图

Fig. 2 Fat coal XRD 002 peak fitting spectrum

表 2 肥煤 XRD 解析碳结构参数  
Table 2 XRD structural parameters of coal sample

煤样	$2\theta_{002}/(^{\circ})$	$2\theta_{100}/(^{\circ})$	$2\theta_{\gamma}/(^{\circ})$	$\beta_{002}$	$\beta_{100}$	$d_{002}/\text{nm}$	$L_c/\text{nm}$	$L_a/\text{nm}$	$f_a\text{-XRD}$
DT	24.329	43.959	17.776	5.889	9.522	0.366	1.380	1.834	0.543
SY	25.341	43.805	19.231	4.300	8.931	0.351	1.894	1.960	0.647
HZ	25.310	43.852	19.621	4.501	9.001	0.352	1.809	1.945	0.602
GY	25.069	44.003	19.400	4.599	9.042	0.355	1.770	1.937	0.580

石墨特征峰的  $2\theta_{002}$  衍射角为  $26^{\circ}$ ，芳香结构单元层间距  $d_{002}$  为  $0.34\text{ nm}^{[9]}$ 。四种肥煤的  $d_{002}$  都与石墨接近，具有类似石墨的结构特征。但是碳的堆垛排列程度远不及石墨的整齐，表明煤中存在较多的脂肪侧链。 $\gamma$  带使得 DT 煤 XRD 谱图的不对称性明显高于 SY, HZ 和 GY 煤，说明 DT 煤中存在较多的脂肪碳结构，DT 煤变质程度比 SY, HZ, GY 煤低。SY, HZ, GY 煤的  $L_c$ ,  $L_a$  和  $f_a\text{-XRD}$  均大于 DT 煤，则表明山西煤的芳香碳结构层片排列规整度和芳香环缩合程度都强于 DT 煤。

2.2 肥煤碳结构 FTIR 解析

图 3 为肥煤 FTIR 吸光度 (Absorbance)-波数 (Wave number) 谱图。

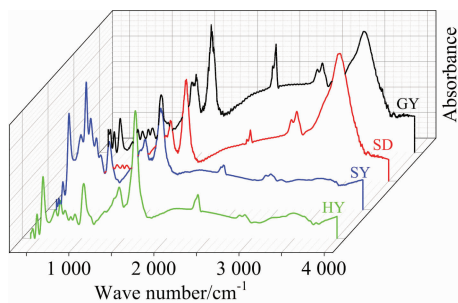


图 3 煤样的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of coal sample

2.2.1 芳香烃结构

煤中芳香烃结构 FTIR 的拟合特征峰不超过 6 个<sup>[10]</sup>。肥煤芳香烃结构拟合谱见图 4，特征峰结构及相对含量见表 3。DT 和 GY 煤中芳香烃结构主要以苯环五取代、苯环四取代和苯环三取代形式存在。其中，DT 煤中苯环四取代含量达到 56.87%，GY 煤中则是苯环五取代含量最高。SY 与 HZ 煤中芳香结构以苯环二取代和苯环四取代为主。DT 和 GY 煤含有较多的支链和较高的芳环缩合度。

2.2.2 脂肪碳结构

煤中脂肪结构的 FTIR 拟合峰一般为 6~9 个<sup>[11]</sup>。肥煤脂肪烃结构拟合谱见图 5，特征峰结构归属及相对含量见表 5。四种煤中脂肪结构都是以亚甲基为主。DT, SY, HZ 和 GY 煤的亚甲基占脂肪结构的比例分别为 46.27%，48.89%，44.21% 和 41.85%。表明煤中含有较多的烷基侧链，与 XRD 的分析结果一致。GY 与 DT 煤中甲基含量略高于次甲基，SY 和 HZ 煤则相反，主要与不同煤样在成烃期间长脂肪族结构发生断裂的程度有关。

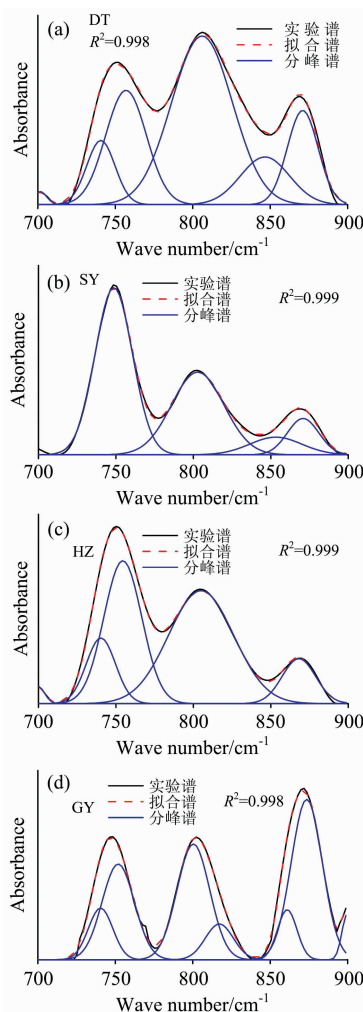


图 4 芳香结构 FTIR 拟合谱图

Fig. 4 FTIR fitting spectrum of aromatic structure

表 3 芳香结构 FTIR 解析参数

Table 3 Parameters of FTIR of aromatic structure

煤样	峰位置 / $\text{cm}^{-1}$	峰面积	相对含量 /%	化学结构
DT	702	0.06	0.78	benzene monosubstituted
	741	0.59	8.22	2 adjacent H deformation
	757	1.50	21.06	3 adjacent H deformation
	806	3.30	46.32	4 adjacent H deformation
	847	0.75	10.55	4 adjacent H deformation
	871	0.93	13.07	5 adjacent H deformation

续表 3

	749	7.85	49.43	2 adjacent H deformation
SY	803	5.44	34.25	4 adjacent H deformation
	853	1.16	7.28	4 adjacent H deformation
	871	1.44	9.04	5 adjacent H deformation
	700	0.18	1.36	2 adjacent H deformation
HZ	740	1.53	11.68	2 adjacent H deformation
	754	4.31	32.99	2 adjacent H deformation
	805	5.86	44.81	4 adjacent H deformation
	868	1.19	9.16	5 adjacent H deformation
	740	0.67	8.11	2 adjacent H deformation
GY	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

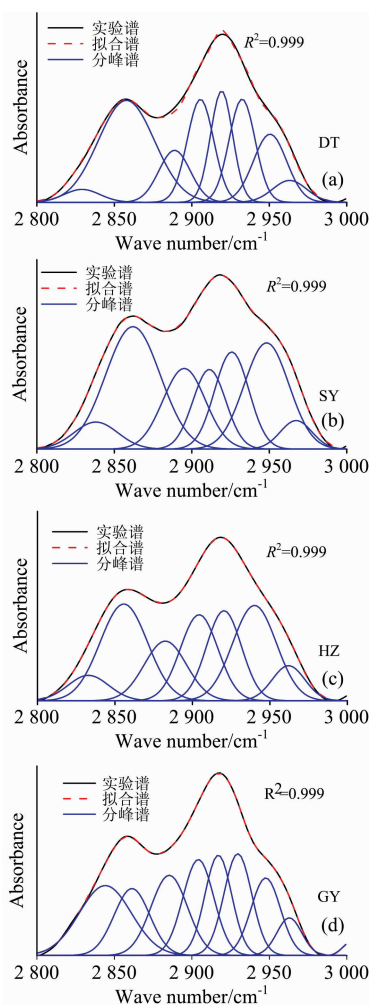


图 5 脂肪结构 FTIR 拟合谱图

Fig. 5 FTIR fitting spectrum of aliphatic structure

## 2.2.3 肥煤结构参数

分析煤结构时, 近似认为煤中氢只有芳香氢和脂肪氢两种形式存在, 根据煤中芳香烃和脂肪烃结构的 FTIR 解析结

果及元素分析数据, 利用式(5), 式(6)和式(7)计算煤结构参数<sup>[12]</sup>, 见表 5。

$$f_{ar}^H = \left( \frac{I_{700 \sim 900}}{I_{700 \sim 900} + I_{2800 \sim 3000}} \right) \quad (5)$$

$$f_{ar}^C = 1 - \frac{C_{al}}{C} = 1 - (1 - f_{ar}^H) \times \frac{H}{C} \div \frac{H_{al}}{C_{al}} \quad (6)$$

$$CH_3/CH_2 = I_{CH_3}/I_{CH_2} \quad (7)$$

式中,  $f_{ar}^H$ 为煤的芳氢率,  $I$ 为波数区间内吸收峰面积;  $f_{ar}^C$ 为煤的芳碳率, 又称碳芳香度,  $H/C$ 是煤中氢碳原子比,

表 4 芳香结构 FTIR 拟合参数

Table 4 Parameters of FTIR of aliphatic structure

煤样	峰位置 / $cm^{-1}$	峰面积	相对含量 /%	化学结构
DT	2 829	0.43	2.49	sym. $R_2CH_2$
	2 858	5.22	30.57	sym. $R_2CH_2$
	2 889	1.49	8.73	sym. $R_3CH$
	2 905	2.49	14.58	sym. $R_3CH$
	2 919	2.25	13.21	asym. $R_2CH_2$
	2 932	2.45	14.35	asym. $RCH_3$
	2 950	2.07	12.11	asym. $RCH_3$
	2 963	0.67	3.96	asym. $RCH_3$
	2 838	0.79	5.18	sym. $R_2CH_2$
	2 862	4.46	29.19	sym. $R_2CH_2$
SY	2 895	2.29	14.95	sym. $R_3CH$
	2 911	1.74	11.44	sym. $R_3CH$
	2 925	2.22	14.52	asym. $R_2CH_2$
	2 948	3.18	20.80	asym. $RCH_3$
	2 967	0.59	3.92	asym. $RCH_3$
HZ	2 833	0.91	5.23	sym. $R_2CH_2$
	2 856	4.01	23.13	sym. $R_2CH_2$
	2 883	2.20	12.71	sym. $R_3CH$
	2 904	2.83	16.33	sym. $R_3CH$
	2 920	2.75	15.85	asym. $R_2CH_2$
	2 940	3.64	20.99	asym. $RCH_3$
GY	2 962	0.99	5.76	asym. $RCH_3$
	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. $RCH_3$	

表 5 煤样的 FTIR 结构参数

Table 5 XRD structural parameters of coal sample

煤样	$f_{ar}^H$	$f_{ar}^C$	$CH_3/CH_2$
DT	0.29	0.68	0.66
SY	0.51	0.83	0.51
HZ	0.43	0.81	0.61
GY	0.34	0.74	0.71

$H_{al}/C_{al}$ 为脂肪族中的氢碳原子比，一般用经验值 1.8； $CH_3/CH_2$ 为支链长度。

SY, HZ, GY 和 DT 煤的芳碳率逐渐降低，四种肥煤的芳构化程度依次减小，与 XRD 分析结果一致。但是，XRD 解析的芳香度明显小于 FTIR 分析结果，这是因为在利用 XRD 结构参数计算芳香度时，只考虑了 002 峰的面积，是仅限于构成 002 面网内芳碳原子的百分含量<sup>[13]</sup>。SY, HZ, GY 和 DT 煤的芳氢率也是依次降低的，这在煤中芳香结构分析中可以找到合理的解释。一方面是因为煤中脂肪族的芳构化程度不同，芳氢率随芳构化程度升高而增大；另一方面煤中发生的芳环缩聚反应不一致，芳环缩聚程度越高其芳氢率越低。

### 2.3 肥煤碳结构 XPS 解析

煤样 XPS 全谱如图 6 所示。

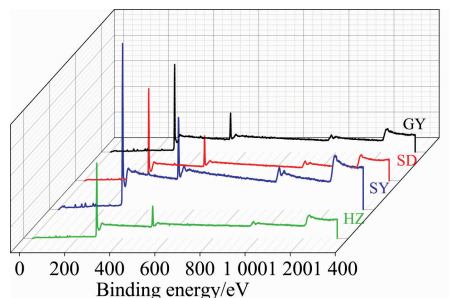


图 6 煤样的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectrum of coal sample

煤的 XPS 碳谱一般会出现三到四个解叠峰，对应特征结构包括  $COO^-$ ,  $C-O$ ,  $C-H$  以及  $C-C$ <sup>[14]</sup>。肥煤 XPS 的  $C(1s)$ 拟合谱见图 7，各结构及其相对含量见表 6。

表 6 煤样 XPS 的  $C(1s)$ 拟合结构及相对含量

Table 6 XPS spectral for  $C(1s)$  fitting and relative content of coal sample XPS

煤样	电子结合能/eV	特征峰归属	峰面积	相对含量/%
DT	284.74	C—C	75 487.75	66.64
	285.30	C—H	12 573.72	11.10
	286.30	C—O	23 615.94	20.85
	288.60	O=C—O	1 598.15	1.41
SY	284.90	C—C	49 733.10	80.72
	285.30	C—H	6 968.30	11.31
HZ	286.13	C—O	4 910.47	7.97
	284.60	C—C	25 890.91	79.56
	285.30	C—H	3 732.64	11.47
	286.21	C—O	2 099.00	6.45
GY	289.00	O=C—O	820.07	2.52
	284.73	C—C	68 123.48	77.00
	285.30	C—H	14 263.63	16.28
	286.00	C—O	5 891.48	6.72

SY, HZ, GY 和 DT 煤芳构碳含量依次为 80.72%，

79.56%，77.00%和 66.64%。与 FTIR 分析结果相差不大。DT 和 HZ 煤出现了羧基的拟合特征峰，表明两种煤样的氧化程度较高。DT 煤含有较多的 C—O 结构，元素分析结果显示 DT 煤中氧含量较高，推断东滩煤中有较多不易被热分解或不易起化学反应的非活性氧存在。

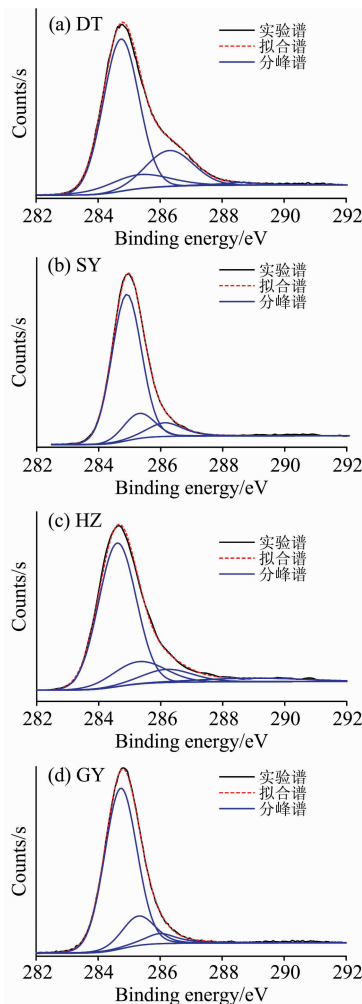


图 7 肥煤 XPS [C(1s)]拟合谱图

Fig. 7 Fatcoal XPS [C(1s)] fitting spectrum

## 3 结 论

(1)DT 煤样的 XRD 谱图不对称性高于其他煤样，SY, HZ, GY 和 DT 煤样的  $I_0$ -XRD 依次增大， $L_c$  和  $L_a$  依次减小，山西煤变质程度、芳香碳结构层片在排列规整度和芳香环缩合程度均高于 DT 煤。

(2)DT 和 GY 煤中芳香烃结构主要以苯环五取代、苯环四取代和苯环三取代形式存在，SY 与 HZ 煤中芳香结构以苯环二取代和苯环四取代为主。DT 和 GY 煤含有较多的支链和较高的芳环缩合度。

(3)四种肥煤中脂肪结构均是以亚甲基为主，煤中含有较多的烷基侧链。GY 与 DT 煤中甲基含量略高于次甲基，SY 和 HZ 煤则相反，主要与不同煤样在成烃期间长脂肪族

结构发生断裂的程度有关。

(4)SY, HZ, GY 和 DT 煤的芳碳率和芳氢率均依次降低, 煤中芳构化程度依次减小, 芳香环缩合度依次升高。

(5)DT 和 HZ 煤的氧化程度较高。DT 煤含有较多的 C—O 结构, 判断 DT 煤中有较多不易被热分解或不易起化学反应的非活性氧存在。

## References

- [ 1 ] YU Kun-kun, ZHANG Xiao-dong, ZHANG Shuo, et al(余坤坤, 张小东, 张 硕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(10): 95.
- [ 2 ] MA Ru-jia, ZHANG Shuai, HOU Dan-dan, et al(马汝嘉, 张 帅, 侯丹丹, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2019, 44(6): 1827.
- [ 3 ] AN Wen-bo, WANG Lai-gui, LIU Xiang-feng, et al(安文博, 王来贵, 刘向峰, 等). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报), 2018, (3): 67.
- [ 4 ] ZHANG Li, ZENG Fan-gui, XIANG Jian-hua(张 莉, 曾凡桂, 相建华). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2013, 41(11): 1294.
- [ 5 ] XIANG Jian-hua, ZENG Fan-gui, LI Bin, et al(相建华, 曾凡桂, 李 彬, 等). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2013, 41(4): 391.
- [ 6 ] Raymond C E, Gregory N O, Hein W J P N, et al. Fuel, 2013, 109: 148.
- [ 7 ] Valentine A, Chanturiya I, Zh. Bunin, et al. Minerals Engineering, 2019, 143: 1.
- [ 8 ] ZHAO Hong-yu, LI Yu-huan, SHU Yuan-feng, et al(赵洪宇, 李玉环, 舒元锋, 等). Coal Science and Technology(煤炭科学技术), 2016, 44(3): 177.
- [ 9 ] Baysal M, Yurum A, Yildiz B, et al. International Journal of Coal Geology, 2016, 163: 166.
- [10] Jiang Jingyu, Yang Weihua, Cheng Yuanping, et al. Fuel, 2019, 239: 559.
- [11] He Xueqiu, Liu Xianfeng, Nie Baisheng, et al. Fuel, 2017, 206: 555.
- [12] Chen X, Zhao Y, Liu L, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 130: 294.
- [13] Zhou Y, Albijanic B, Wang Y L, et al. Energy Sources, Part A, 2018, 40(12): 1559.
- [14] Anders J, Popescu S, Artyushkova K, et al. Carbon, 2016, 107: 190.

# Spectroscopic Characterization of Carbon Structure in High Sulfur Fat Coal

GE Tao<sup>1,2</sup>, LI Yang<sup>1</sup>, Wang Meng<sup>2</sup>, CHEN Ping<sup>3</sup>, MIN Fan-fei<sup>1</sup>, ZHANG Ming-xu<sup>1</sup>

1. Department of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China

2. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Houston, Houston Texas 77204, USA

3. Department of Earth and Environmental, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China

**Abstract** Coal structure is an important research content of coal chemistry. High-quality fat coal is a scarce coking coal type in China. Carbon is the basic skeleton of the coal structure. Carbon is the basic skeleton of coal structure. It is the main element that forms organic matter in coal and forms coke. Study the carbon structure in high sulfur fat coal is of great significance for understanding the structure and properties of fertile coal, improving the utilization efficiency of low-quality coking coal. Collected and prepared the coal samples from Shandong Dongtan (DT), Shanxi Shuihu (SY), Huozhou (HZ), and Gaoyang (GY) mining areas. The carbon structure in coal was characterized and analyzed by XRD, FTIR and XPS. Combined with coal quality analysis results to calculate the carbon structure parameters of different coal samples. The research results show that the fa-XRD of SY, HZ, GY, DT increases sequentially. Lcand La decrease in order. The aromatic carbon structure of Shanxi coals is stronger than Dongtan coal in arrangement regularity and aromatic ring condensation. The aromatic hydrocarbon structures in DT and GY coal exist mainly in the form of benzene ring penta-substitution, benzene ring tetra-substitution and benzene ring tri-substitution. The aromatic structure in SY and HZ coal is dominated by benzene ring disubstitution and benzene ring tetra substitution. DT and GY coals contain more branches and higher degrees of aromatic ring condensation. The fat structure of the four kinds of fat coal is dominated by methylene. The proportions of methylene groups in DT, SY, HZ, GY coal to the fat structure were 46.27%, 48.89%, 44.21%, 41.85% respectively. Coal contains more alkyl side chains. GY and DT coal have slightly higher methyl content than methine, while SY and HZ coal have the opposite. It is mainly related to the degree of fracture of the long aliphatic

structure of different samples during hydrocarbon generation. The aromatic carbon ratios of SY, HZ, GY, DT coal are 0.83, 0.81, 0.74, 0.68 respectively and aromatic hydrogen ratios are 0.51, 0.43, 0.34, 0.29 respectively. The degree of aromatization in coal decreases in turn. The aromatic ring condensation degree increases in order. The oxidation degree of DT and HZ coal is high. DT coal contains C—O structure, and it is judged that there is more inactive oxygen in coal which is not easily decomposed by heat or chemical reaction.

**Keywords** XRD; FTIR; XPS; Fat coal; Carbon structure

(Received Dec. 9, 2019; accepted Apr. 25, 2020)