

## 不同变质程度煤样化学结构特征 FTIR 表征

贾廷贵<sup>1,2</sup>, 李 瑁<sup>1\*</sup>, 曲国娜<sup>1</sup>, 李 伟<sup>3</sup>, 姚海飞<sup>3,4,5</sup>, 刘廷方<sup>6</sup>

1. 内蒙古科技大学矿业与煤炭学院, 内蒙古 包头 014010
2. 辽宁工程技术大学安全科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000
3. 煤炭科学技术研究院有限公司矿山智能通风事业部, 北京 100013
4. 中国矿业大学(北京)应急管理与安全工程学院, 北京 100083
5. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室(煤炭科学研究总院), 北京 100013
6. 陕煤集团神木张家峁矿业有限公司, 陕西 榆林 719000

**摘 要** 为研究煤样的化学结构特征随煤样变质程度加深的演化规律, 采用傅里叶变换红外光谱与分峰拟合技术研究了 5 种不同变质程度煤样的官能团分布特征, 并依据其结果计算了结构参数。结果表明: 不同变质程度煤样的化学结构特征存在明显差异, 但随煤样变质程度加深, 其演化规律整体趋势相似, 即相对具有较高活性的官能团逐渐减少, 较为稳定的官能团逐渐增加, 煤样的化学结构整体向稳定、有序发育。在羟基官能团方面, 游离羟基逐渐减少, 而羟基与芳环中  $\pi$  电子云间形成的羟基- $\pi$  氢键逐渐增加, 羟基自缔合氢键是煤中羟基氢键的主要类型, 其相对含量在 40%~55% 内波动, 羟基醚氧氢键与环状缔合氢键整体呈减少趋势。在脂肪烃结构方面, 实验煤样中亚甲基的相对含量均高于甲基与次甲基, 说明煤中脂环结构与脂链结构较为发达; 而结构参数  $A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$  先增后减, 说明由甲基、亚甲基与次甲基构成的脂肪链在低变质程度煤样中有发育趋势, 在中、高变质程度煤样中开始断裂, 脂肪链总体长度呈先增长后缩短趋势, 但支链数量整体上却呈先减后增趋势。在含氧官能团方面, 芳香酯减少, 活性较高的羧基逐渐减少, 羰基在低、中变质程度煤样中相对含量的变化较小, 而在高变质程度煤样中的相对含量明显减少; 酚中 C—O 的相对含量呈先增后减趋势, 芳基醚与烷基醚的相对含量逐渐增加, 并成为无烟煤中的主要含氧官能团。在芳香烃结构方面, 苯环取代以三取代为主, 结构参数  $f_{\text{ar}}^{\text{C}}$  与 DOC 逐渐变大, 说明煤中芳香体系增大, 芳香结构缩合程度逐渐增强, 无烟煤中芳香结构的缩合程度远强于其他煤样。

**关键词** 煤; 傅里叶变换红外光谱; 官能团; 结构参数; 变质程度

**中图分类号:** X936 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3363-07

## 引 言

煤是由大量官能团与化学键构成的复杂分子网络, 成煤物质构成与沉积环境致使不同变质程度煤的化学结构特征具有显著差异<sup>[1]</sup>, 而互异的微观结构导致了不同变质程度煤自燃性与生烃能力等方面存在差异<sup>[2-4]</sup>, 研究煤的化学结构特征对煤矿灾害防治、煤炭高效利用具有重要意义。FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) 作为一种特征性强、分析快速的现代测试技术, 被广泛应用于煤的化学结构

特性研究。为研究煤样中官能团的分布特征随煤样变质程度加深的演化规律, 冯杰等<sup>[5]</sup>采用 FTIR 技术对 8 种不同变质程度煤样的化学结构差异进行了研究, 发现随煤样变质程度加深, 芳香氢/脂肪氢比例增大, 羟基、羧基、羰基等含氧官能团逐渐减少, 并认为醚键是芳环缩合的重要桥键。郝盼云等<sup>[6]</sup>采用 FTIR 技术定量研究了 3 种不同变质程度煤样中官能团的分布特征, 发现随煤样变质程度加深, 煤中羟基- $\pi$  氢键与羟基间形成的自缔合氢键含量增加, 并认为这与煤样的芳香度增加、煤样中芳烃的缩合程度加深有关。郑庆荣等<sup>[7]</sup>对 5 种中变质程度煤样进行 FTIR 测试后发现当煤变质

收稿日期: 2021-02-17, 修订日期: 2021-05-24

基金项目: 国家重点研究计划项目(2017YFC1503102), 内蒙古自治区自然科学基金项目(2020MS05010), 内蒙古自治区高等学校科学研究重点项目(NJZZ21025)资助

作者简介: 贾廷贵, 1979 年生, 内蒙古科技大学矿业与煤炭学院副教授 e-mail: jtg2000@126.com

\* 通讯作者 e-mail: lixun2021@126.com

过程进行到肥煤阶段时,煤中羟基氢键缔合形式发生转折,煤中脂肪类物质富集程度达到最大,并认为在肥煤阶段发生的结构变化与煤的第 2 次煤化作用跃变有关,这也证实了煤的变质过程是一个非线性的复杂物理化学过程。梁昌鸿等<sup>[8]</sup>采用 FTIR 技术研究了长焰煤与无烟煤中官能团的分布特征,并通过计算结构参数,发现长焰煤中芳烃的缩合度与芳香度均低于无烟煤,长焰煤中脂肪链的长度较无烟煤更长,认为长焰煤的生烃能力强于无烟煤。马冬娟等<sup>[9]</sup>通过 FTIR 技术研究了原煤样与经高地温条件处理下煤样化学结构的区别,发现在高地温影响下,煤样中含氧官能团的含量增加,并认为这是煤样中的脂肪烃发生氧化所致。为了从微观角度解析不同变质程度煤自燃倾向性不同的原因,张燕妮等<sup>[10]</sup>通过 XRD(X-ray diffraction)与 FTIR 技术研究了 7 种不同变质程度煤样的微观结构随煤样变质程度加深的演化规律,发现随煤样变质程度加深,煤微晶结构排列逐渐有序化,芳环缩合程度加深,脂肪类物质含量减少,羟基、羰基与醚键等含氧官能团含量减少,并认为这些微观结构的变化是导致煤自燃性各异的原因。

本研究选择褐煤、不粘煤、气煤、1/3 焦煤、无烟煤 5 种不同变质程度煤样,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)测得煤样的 FTIR 谱图,通过分峰拟合技术得到 5 种不同变质程度煤样的官能团分布,并计算结构参数,以对不同变质程度煤样的化学结构特征进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 煤样制备与基础数据

实验煤样选用内蒙古呼伦贝尔褐煤、宁夏灵武不粘煤、宁夏灵武气煤、山西霍州 1/3 焦煤与贵州毕节无烟煤,设定名称分别为 HL 褐煤、LW 不粘煤、LW 气煤、HZ1/3 焦煤与 BJ 无烟煤。对煤样进行破碎、研磨、筛分,取粒径 200~325 目(0.045~0.074 mm)样品备为实验煤样。煤样的工业分析与元素分析结果见表 1。

表 1 煤样的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate analysis and element analysis of coal samples

煤样名称	工业分析/%			元素分析/%				
	水分	灰分	挥发分	碳	氢	氧	氮	硫
HL 褐煤	21.65	8.05	45.89	61.28	4.72	32.45	1.42	0.13
LW 不粘煤	8.69	5.59	31.35	69.82	4.47	23.14	1.36	1.21
LW 气煤	0.79	3.36	41.10	83.28	5.26	6.14	1.55	3.77
HZ1/3 焦煤	1.30	34.51	31.00	81.49	4.54	12.24	1.33	0.40
BJ 无烟煤	1.25	19.58	5.78	90.44	2.42	4.02	0.76	2.36

### 1.2 煤样的 FTIR 测定

实验采用德国 Bruker 公司 VERTEX70 型 FTIR 红外光谱仪。取 1 mg 实验煤样与光谱纯 KBr 粉末按质量比 1:150 在玛瑙研钵中混合、研磨均匀,装入载片模具,在压机中以 15 MPa 压制成片,测量背景信息后将装有载片的载片模

具置于样品架上进行测量,测量条件为波数 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率 1  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 64。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煤样的 FTIR 谱图

煤样的 FTIR 谱图按吸收峰分布可分为四个区间,分别为 3 650~3 000  $\text{cm}^{-1}$  间的羟基官能团,3 000~2 800  $\text{cm}^{-1}$  间的脂肪烃结构,1 800~1 000  $\text{cm}^{-1}$  间的含氧官能团与 900~700  $\text{cm}^{-1}$  间的芳香烃结构。经基线校正后的不同变质程度煤样 FTIR 谱图如图 1 所示。

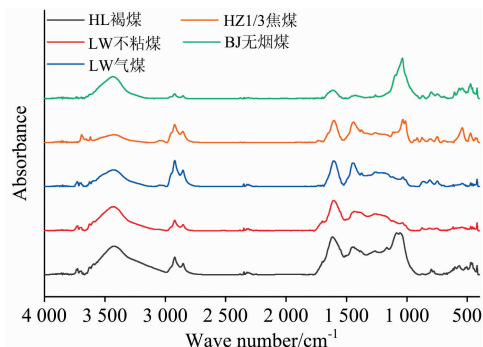


图 1 不同变质程度煤样 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of coal samples with different metamorphic degrees

### 2.2 煤样 FTIR 谱图的分峰拟合

煤中官能团种类繁多,在实测光谱中易造成谱峰叠加,难以精确定吸收峰的峰位、峰高等信息,本研究采用 PeakFit 软件,将煤样 FTIR 谱图中的重叠峰解叠为峰形为 Gaussian 函数或 Lorentzian 函数的子峰,并进行子峰拟合,据此计算峰面积、相对含量。

#### 2.2.1 煤中羟基

羟基是构成煤大分子结构单元外围部分的主要含氧官能团之一,是影响煤反应性的重要官能团,位于邻位(如图 2 所示)的羟基会影响侧链活性基团的反应性,使煤氧复合反应更容易发生<sup>[11]</sup>。煤样的 FTIR 谱图中 3 650~3 000  $\text{cm}^{-1}$  为羟基的吸收振动区,此区间中存在多种羟基结构,除 3 650~3 560  $\text{cm}^{-1}$  间的游离羟基外,羟基与不同的氢键受体还可形成多种氢键,分别为 3 530  $\text{cm}^{-1}$  附近的羟基- $\pi$  氢键,3 430  $\text{cm}^{-1}$  附近的羟基自缔合氢键,3 330  $\text{cm}^{-1}$  附近的羟基醚氧氢键,3 220  $\text{cm}^{-1}$  附近的环状缔合羟基氢键与 3 040  $\text{cm}^{-1}$  附近的羟基氮氢键。此区间除煤样中存在的多种羟基结构外,还包括吸附水的 OH 伸缩振动吸收峰,而在测试过程中实验载片会不可避免地空气中吸收水分<sup>[12]</sup>,鉴于此,本研究在忽略由吸附水所造成误差的前提下对 3 650~3 000  $\text{cm}^{-1}$  间的吸收峰进行分峰拟合,本研究将 3 650~3 000  $\text{cm}^{-1}$  解叠为 8~9 个子峰,HL(褐煤)、LW(不粘煤)、LW(气煤)、HZ1/3(焦煤)与 BJ(无烟煤)中羟基吸收谱带分峰拟合结果如图 3(a-e)所示。

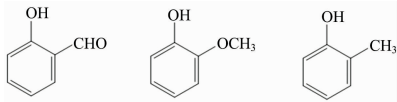


图 2 侧链活性基团邻位羟基示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the ortho hydroxyl group of the active group of the side chain

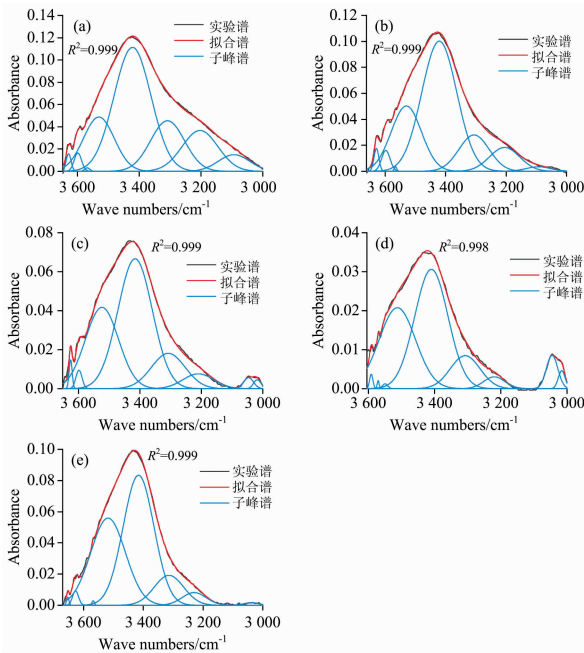


图 3 不同变质程度煤样羟基 FTIR 谱图拟合结果

(a): 褐煤; (b): 不粘煤; (c): 气煤;  
(d): 焦煤; (e): 无烟煤

Fig. 3 Fitting results of FTIR spectra of hydroxyl in coal samples with different metamorphic degrees

(a): HL lignite; (b): Non stick coal; (c): Gas coal;  
(d): HZ1/3 coking coal; (e): BJ anthracite

由图 3 可知, 游离羟基与羟基氢键的相对含量较少, 5 种煤样中游离羟基均不及 4%, 羟基氢键均不及 6%。游离羟基因其活性相对较高, 随着煤样变质程度的加深, 其相对含量整体呈减少趋势。羟基氢键是煤中羟基与氮原子形成的氢键, 其相对含量与煤中氮原子的多寡有关。羟基- $\pi$  氢键是羟基与芳环上的  $\pi$  电子云形成的氢键, 随煤样变质程度的加深, 5 种煤样中羟基- $\pi$  氢键的相对含量分别为 16.882%, 22.455%, 29.181%, 32.631% 与 36.012%, 呈增加趋势。羟基自缔合氢键是煤中羟基氢键的主要类型, 其相对含量分别为 45.121%, 52.086%, 48.757%, 46.229% 与 47.927%, 其含量与煤中羧酸、醇、酚等含氧官能团的多寡及煤大分子结构空间排列的紧密程度有关。羟基醚氧氢键是煤中羟基与醚中的氧原子形成的氢键, 其相对含量分别为 16.882%, 12.538%, 13.030%, 11.432% 与 10.575%, 整体呈减少的变化趋势。环状缔合氢键的相对含量分别为 14.383%, 8.242%, 4.983%, 2.921% 与 3.669%, 整体呈减少趋势, 分析认为随煤样变质程度的加深, 煤分子中羟基

逐渐减少, 煤大分子结构单元的排列由无序向有序发展, 位于端基和苯环上的羟基在空间中达到环状分布的可能性降低。

2.2.2 煤中脂肪烃结构

煤样的 FTIR 谱图中 3 000~2 800  $\text{cm}^{-1}$  为煤样中脂肪烃结构的伸缩振动带, 分别归属为 2 954  $\text{cm}^{-1}$  附近的甲基反对称伸缩振动, 2 924  $\text{cm}^{-1}$  附近的亚甲基反对称伸缩振动, 2 895  $\text{cm}^{-1}$  附近的次甲基(-CH)伸缩振动, 2 872  $\text{cm}^{-1}$  附近的甲基对称伸缩振动与 2 852  $\text{cm}^{-1}$  附近的亚甲基对称伸缩振动。本研究将 3 000~2 800  $\text{cm}^{-1}$  解叠为 5 个子峰, 分峰拟合结果如图 4 所示, 相对含量见表 2。

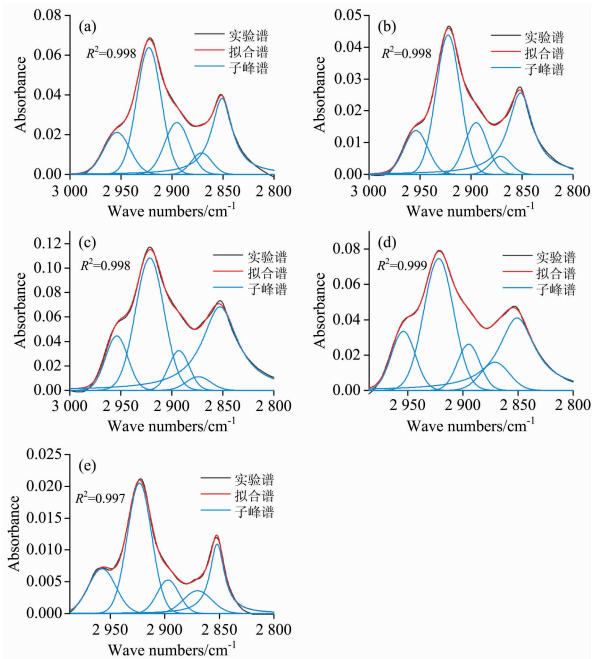


图 4 不同变质程度煤样脂肪烃结构 FTIR 谱图拟合结果

(a): 褐煤; (b): 不粘煤; (c): 气煤;  
(d): 焦煤; (e): 无烟煤

Fig. 4 Fitting results of FTIR spectra of aliphatic hydrocarbon structure in coal samples with different metamorphic degrees

(a): HL lignite; (b): Non stick coal; (c): Gas coal;  
(d): HZ1/3 coking coal; (e): BJ anthracite

表 2 不同变质程度煤样脂肪烃结构分峰拟合相对含量  
Table 2 Peak fitting relative content of aliphatic hydrocarbon in coal samples with different metamorphic degrees

煤样编号	CH <sub>3</sub> 反对称伸缩振动/%	CH <sub>2</sub> 反对称伸缩振动/%	CH 伸缩振动/%	CH <sub>3</sub> 对称伸缩振动/%	CH <sub>2</sub> 对称伸缩振动/%
HL 褐煤	13.581	38.491	15.795	5.473	26.660
LW 不粘煤	11.971	39.064	13.441	4.291	31.233
LW 气煤	12.257	38.191	8.192	3.381	37.979
HZ1/3 焦煤	13.423	37.517	9.901	7.696	31.463
BJ 无烟煤	17.028	44.118	10.216	9.056	19.582

煤大分子结构中甲基主要位于脂肪链、环烃侧链的端基位置,亚甲基主要位于脂肪链、环烃侧链、桥键的直链部分中,由表 2 可以看出,5 种煤样中亚甲基的相对含量均高于甲基,这表明煤样大分子网络中含有高度发育的脂环结构与脂链结构。

为进一步研究煤中脂肪烃结构随煤样变质程度加深的演化规律,采用结构参数  $A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$  表征煤样中脂肪链的长度与支链化程度,如式(1),其运算见表 3。

$$A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3) = A_{2\ 924}/A_{2\ 954} \quad (1)$$

表 3 中,随煤样变质程度的加深,  $A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$  先增后减,说明脂肪链长度随煤样变质程度的加深先增长后缩短,支链数量整体先减后增;属低变质程度的 3 种煤样中  $A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$  均大于属中、高变质程度的 2 种煤样,这说明煤中脂肪链在低变质程度阶段先发育,而后随变质程度的加深开始断裂。

### 2.2.3 煤中含氧官能团

煤样的 FTIR 谱图中  $1\ 800\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  为含氧官能团的吸收振动区,此区间含有羧基、羰基、羟基与醚键 4 类含氧官能团的伸缩振动,还有甲基、亚甲基的弯曲振动、芳香环或稠环中  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动及  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  (灰分) 的吸收峰。此区间官能团分布复杂,根据文献[13]报道的煤中含氧官能团峰位归属,对 5 种不同变质程度煤样 FTIR 谱图的  $1\ 800\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  进行分峰拟合,吸收峰及其归属见表 4。本研究将  $1\ 800\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  解叠为 14~15 个子峰。分峰拟合结果如图 5 所示。因本研究讨论煤样的化学结构特征,故不讨论灰分的分峰结果。

表 3 煤样中脂肪烃结构参数运算

Table 3 Calculation of structural parameters of aliphatic hydrocarbons in coal samples

煤样编号	$A_{2\ 924}$	$A_{2\ 954}$	$A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$
HL 褐煤	1.913	0.675	2.834
LW 不粘煤	1.302	0.399	3.263
LW 气煤	3.795	1.218	3.116
HZ1/3 焦煤	2.535	0.907	2.795
BJ 无烟煤	0.570	0.220	2.591

表 4 煤样中含氧官能团峰位归属

Table 4 Assignment of oxygen-containing functional groups in coal

峰位/ $\text{cm}^{-1}$	归属
1 727	芳香酯
1 696	不饱和羧酸中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动
1 629	共轭羰基伸缩振动
1 579~1 502	芳香环或稠环中 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动
1 443	甲基反对称变形振动与亚甲基剪式振动
1 389	甲基对称弯曲振动
1 330~1 172	酚中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动
1 097	芳基醚中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动
1 037	烷基醚中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动
1 011	灰分

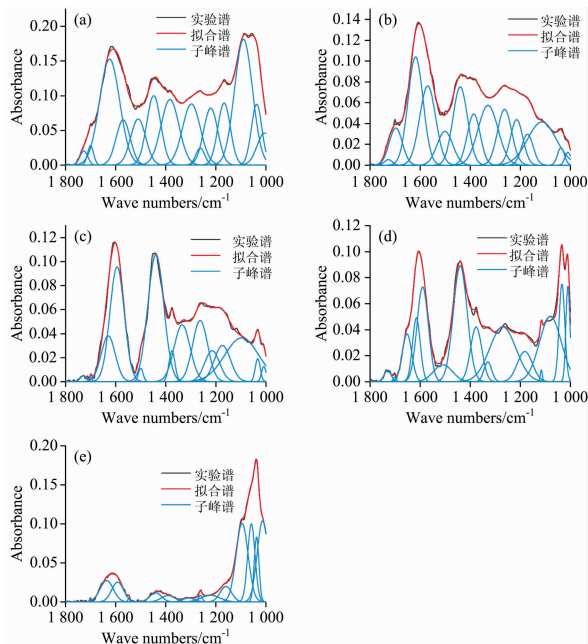


图 5 不同变质程度煤样含氧官能团 FTIR 谱图拟合结果

(a): 褐煤; (b): 不粘煤; (c): 气煤;  
(d): 焦煤; (e): 无烟煤

Fig. 5 Fitting results of FTIR spectra of oxygen-containing functional groups in coal samples with different metamorphic degrees

(a): HL lignite; (b): Non stick coal; (c): Gas coal;  
(d): HZ1/3 coking coal; (e): BJ anthracite

芳香酯出现在 HL 褐煤、LW 不粘煤、LW 气煤与 HZ1/3 焦煤中,在 BJ 无烟煤中消失,其在前 4 种煤样中的相对比例分别为 0.952%, 0.437%, 0.404% 与 0.919%, 可见芳香酯在煤样中的含量较低。羧基的活性较高,受热易分解,是煤自燃自由基链式反应的重要过度产物,对煤的自然过程起重要作用,不饱和羧酸中  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动在 5 种煤样中的相对比例分别为 1.013%, 4.912%, 0.123%, 0.156% 与 0.128%, 可见 HL 褐煤与属较低变质程度烟煤的 LW 不粘煤中羧基的比例高于其余 3 种煤样。共轭羰基伸缩振动在 5 种煤样中的相对比例分别为 18.477%, 16.254%, 7.162%, 10.919% 与 9.672%, 整体呈减少趋势。5 种煤样中芳香环或稠环中  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动的相对比例分别为 11.527%, 17.981%, 19.058%, 16.075% 与 8.315%, 呈先增后减趋势。5 种煤样中甲基反对称变形振动与亚甲基剪式振动的相对比例分别为 8.444%, 11.426%, 22.437%, 18.483% 与 3.652%, 甲基对称变形振动的相对比例分别为 10.19%, 6.576%, 2.068%, 7.084% 与 3.013%, 可见脂肪结构的弯曲振动整体呈先增后减趋势,这可能与第 1, 2 次煤化作用跃变[14]中脂肪类物质的富集、第 3 次煤化作用跃变中脂肪类物质的脱落有关。酚中  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动在 5 种煤样中的相对占比分别为 24.596%, 29.115%, 32.1%, 23.968% 与 12.871%, 其随煤样变质程度加深,呈先增后减的变化趋势。醚键是构成连接煤大分子结构中缩合芳香环基本结构单

元间桥键的主要结构之一，其化学性质相对较为稳定。芳基醚中—C—O—伸缩振动在 5 种煤样中的相对占比分别为 19.417%，12.092%，15.372%，15.926%与 51.89%；烷基醚中 C—O—C 伸缩振动在 5 种煤样中的相对占比分别为 5.384%，1.207%，1.276%，6.470%与 10.459%，随煤样变质程度加深，芳基醚中—C—O—伸缩振动与烷基醚中 C—O—C 伸缩振动的相对占比皆呈先减后增趋势，而随着煤中活性氧在变质过程中的逐渐脱落，醚键在 BJ 无烟煤中已成为主要的含氧官能团结构。

2.2.4 煤中芳香烃结构

煤样的 FTIR 谱图中 900~700 cm<sup>-1</sup>为芳香烃结构的吸收振动区，此区间为煤中取代芳香类 C—H 段，可归属为 900~850 cm<sup>-1</sup>间的苯环五取代，850~810 cm<sup>-1</sup>间的苯环四取代，810~750 cm<sup>-1</sup>间的苯环三取代与 750~730 cm<sup>-1</sup>间的苯环二取代。本研究将 900~700 cm<sup>-1</sup>解叠为 16~17 个子峰，分峰拟合结果如图 6 所示。

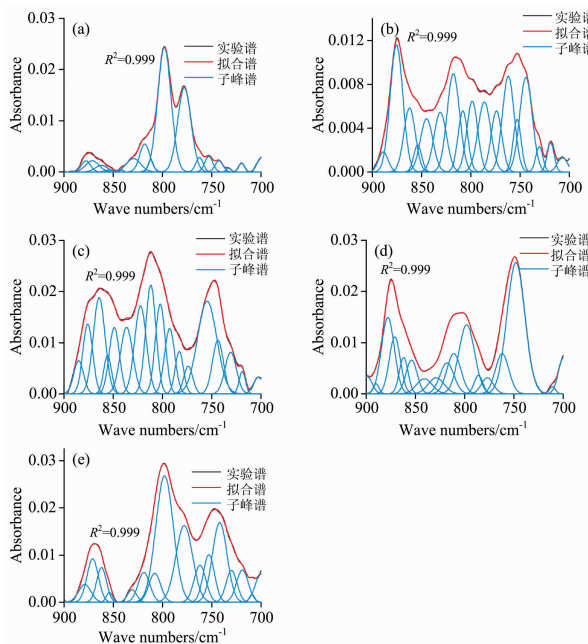


图 6 不同变质程度煤样芳香烃结构 FTIR 谱图拟合结果

(a): 褐煤; (b): 不粘煤; (c): 气煤;  
(d): 焦煤; (e): 无烟煤

Fig. 6 Fitting results of FTIR spectra of aromatic hydrocarbons in coal samples with different metamorphic degrees

(a): HL lignite; (b): Non stick coal; (c): Gas coal;  
(d): HZ1/3 coking coal; (e): BJ anthracite

图 6 中，随煤样变质程度的加深，苯环五取代，即苯环上存在一个氢原子，占比分别为 8.635%，24.461%，22.086%，29.741%与 14.124%；苯环四取代，即苯环上存在两个氢原子，占比分别为 13.654%，23.615%，32.983%，17.943%与 5.885%；苯环三取代，即苯环上存在三个氢原子，占比分别为 75.100%，39.769%，35.409%，23.891%与 60.877%；苯环二取代，即苯环上存在四个氢原子，占比

分别为 2.611%，12.155%，9.522%，28.425%与 19.114%。可见，苯环三取代在煤中苯环取代形式中占主导地位。

为进一步研究煤样的化学结构随变质程度加深的演化规律，采用结构参数  $f_{ar}^C$  表征芳香烃的碳原子比(假设煤样中只存在芳香碳与脂肪碳两种碳形式)，如式(2)、式(3)与式(4)，其运算见表 5；采用 DOC 表征芳香环的缩合程度，如式(5)，其运算见表 6。

$$f_{ar}^C = \frac{C_{ar}}{C} = 1 - \frac{C_{al}}{C} = 1 - \left( \frac{H_{al}}{H} \times \frac{H}{C} \right) / \frac{H_{al}}{C_{al}} \quad (2)$$

$$\frac{H_{al}}{H} = \frac{A_{3\ 000\sim2\ 800}}{A_{3\ 000\sim2\ 800} + A_{900\sim700}} \quad (3)$$

$$\frac{H}{C} = \frac{H_{ad}}{C_{ad}/12} \quad (4)$$

式中： $\frac{C_{ar}}{C}$ 为芳香碳占总碳比； $\frac{C_{al}}{C}$ 为脂肪碳占总碳比； $\frac{H_{al}}{H}$ 为脂肪氢占总氢比； $\frac{H}{C}$ 为氢碳原子比； $\frac{H_{al}}{C_{al}}$ 为脂肪烃中氢原子比，通常取经验值 1.8； $H_{ad}$ 与  $C_{ad}$ 分别为元素分析中氢元素与碳元素的测定结果(空气干燥基)。

$$DOC = A_{900\sim700} / A_{1\ 579\sim1\ 502} \quad (5)$$

表 5 中， $f_{ar}^C$ 随煤样变质程度加深，整体呈增大趋势。表明煤的变质作用是其芳香体系逐渐增大的过程。而在表 6 中，DOC 随煤样变质程度加深，整体呈增大趋势，且 BJ 无烟煤的 DOC 远大于其余煤样。这表明煤的变质作用是煤中芳香体系缩合程度不断加强、芳环排列逐渐有序化的过程，且无烟煤中芳香体系的排列较低、中变质程度煤更加规则。

表 5 结构参数  $f_{ar}^C$  运算

Table 5 Calculation of structural parameter ( $f_{ar}^C$ )

煤样编号	$A_{3\ 000\sim2\ 800}$	$A_{900\sim700}$	H/C	$f_{ar}^C$
HL 褐煤	4.970	0.996	0.924	0.572
LW 不粘煤	3.333	1.300	0.768	0.693
LW 气煤	9.937	2.762	0.758	0.671
HZ1/3 焦煤	6.757	2.051	0.669	0.715
BJ 无烟煤	1.292	2.124	0.321	0.933

表 6 结构参数 DOC 运算

Table 6 Calculation of structural parameter(DOC)

煤样编号	$A_{900\sim700}$	$A_{1\ 572\sim1\ 502}$	DOC
HL 褐煤	0.996	9.57	0.104
LW 不粘煤	1.300	8.642	0.15
LW 气煤	2.762	7.124	0.388
HZ1/3 焦煤	2.051	5.369	0.382
BJ 无烟煤	2.124	1.562	1.36

3 结 论

随煤样变质程度的加深，分析 5 种煤样中的官能团分布与结构参数的变化规律，可得到以下结论：

(1)煤样的 FTIR 谱图中存在多种羟基形式。在忽略吸

附水造成误差的前提下,羟基自缔合氢键是煤中羟基的主要存在形式,随煤样变质程度加深,羟基醚氧氢键、羟基自缔合氢键与活性较高的游离羟基逐渐减少,羟基- $\pi$  氢键逐渐增加。

(2)煤样中亚甲基多于甲基,说明煤样大分子网络中含有高度发达的脂环结构与脂链结构。随煤样变质程度加深,煤样中脂肪链在低变质程度阶段增长,在中、高变质程度阶段缩短。

(3)煤样中含氧官能团随煤样变质程度加深的演化规律为活性较高的羧基减少、羰基减少,酚中 C—O 键先增后减,

活性相对较为稳定的醚键增加。

(4)煤样中苯环取代以三取代为主,五取代、四取代、二取代次之。随煤样变质程度加深,煤样中芳香碳所占碳原子比例增加,芳香体系增大,芳香结构缩合程度增强,且无烟煤的缩合程度远强于其余煤样。

本研究对于煤样中羟基吸收峰的分峰拟合工作建立在忽略煤样中吸附水分 OH 伸缩振动吸收峰的前提下,对于如何在 FTIR 制样与测试时完全排除水分的影响有待进一步探讨。

## References

- [ 1 ] Jiang Jingyu, Yang Weihua, Cheng Yuanping, et al. Fuel, 2019, 239(1): 559.
- [ 2 ] Song Huijuan, Liu Guangrui, Zhang Jinzhi, et al. Fuel Processing Technology, 2017, 156: 454.
- [ 3 ] LIU Hui-fang, SONG Da-zhao, HE Xue-qiu, et al(刘慧芳, 宋大钊, 何学秋, 等). China Safety Science Journal(中国安全科学学报), 2020, 30(1): 121.
- [ 4 ] TAN Bo, XU Bin, HU Ming-ming, et al(谭波, 徐斌, 胡明明, 等). Journal of Central South University • Science and Technology 中南大学学报 • 自然科学版, 2019, 50(11): 2886.
- [ 5 ] 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, (5): 25.
- [ 6 ] HAO Pan-yun, MENG Yan-jun, ZENG Fan-gui, et al(郝盼云, 孟艳军, 曾凡桂, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(3): 787.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] LIANG Chang-hong, LIANG Wei-qiang, LI Wu(梁昌鸿, 梁伟强, 李伍). Coal Science and Technology(煤炭科学技术), 2020, 48(S1): 182.
- [ 9 ] MA Dong-juan, TANG Yi-bo(马冬娟, 唐一博). Coal Science and Technology(煤炭科学技术), 2019, 47(12): 109.
- [ 10 ] ZHANG Hui-ni, DENG Jun, YANG Hua, et al(张阚妮, 邓军, 杨华, 等). Journal of Safety and Environment(安全与环境学报), 2014, 14(4): 67.
- [ 11 ] DENG Jun, LI Ya-qing, ZHANG Yu-tao, et al(邓军, 李亚清, 张玉涛, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2020, 45(1): 232.
- [ 12 ] Chen Chong, Gao Jinsheng, Yan Yongjie. Energy & Fuels, 1998, 12(3): 446.
- [ 13 ] 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.
- [ 14 ] 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.

# FTIR Characterization of Chemical Structures Characteristics of Coal Samples With Different Metamorphic Degrees

JIA Ting-gui<sup>1,2</sup>, LI Xun<sup>1\*</sup>, QU Guo-na<sup>1</sup>, LI Wei<sup>3</sup>, YAO Hai-fei<sup>3,4,5</sup>, LIU Ting-fang<sup>6</sup>

1. Institute of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

2. School of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China

3. Mine Intelligent Ventilation Division of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China

4. School of Emergency Management and Safety Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

5. National Key Laboratory of Coal Resources Highly Efficient Mining and Clean Utilization (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China

6. Shaanxi Coal Group Shenmu Zhangjiamao Mining Co., Ltd., Yulin 719000, China

**Abstract** In order to study the evolution of the chemical structural characteristics of coal samples with the increase of the degree of metamorphism, the distribution of functional groups of five coal samples with different degrees of metamorphism was studied by Fourier transform infrared spectroscopy and split-peak fitting technique, and the structural parameters were calculated based on the results. The results showed that the chemical structure of the coal samples with different degrees of metamorphism differed significantly, but the overall trend of the evolution of the samples was similar as the degree of metamorphism increased, i. e., the relatively more active functional groups gradually decreased, the more stable functional groups gradually increased, and the chemical structure of the coal samples as a whole developed towards stability and order. With the deepening of coal sample metamorphism, in terms of hydroxyl functional groups, the free hydroxyl group gradually decreased. At the same time, the hydroxyl- $\pi$  hydrogen bond gradually increased, and the relative content of hydroxyl self-conjugated hydrogen bond fluctuated within 40% to 55%, which was the main type of hydroxyl hydrogen bond in coal. The overall trend of hydroxyl ether-oxygen bond and ring-conjugated hydrogen bond decreased. In terms of aliphatic hydrocarbon structure, the relative content of methylene in the experimental coal samples was higher than that of methyl and hypomethyl, indicating that the lipid ring structure and lipid chain structure were more developed in coal. At the same time, the structural parameter  $A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$  increased and then decreased, indicating that the fatty chains composed of methyl, methylene and hypomethyl tended to develop in the coal samples with low degree of metamorphism, and started to break in the coal samples with medium and high degree of metamorphism. The overall length of fatty chains tended to increase and then shorten, but the number of branched chains as a whole tended to decrease and then increase. The relative content of C—O in phenols tended to increase and then decrease, and the relative content of aryl ethers and alkyl ethers gradually increased and became the main oxygen-containing groups in anthracite coals. Functional groups in anthracite. In the aromatic hydrocarbon structure, the benzene ring substitution is mainly trisubstituted, and the structural parameters  $f_{\text{ar}}^{\text{c}}$  and DOC gradually become larger, which indicates that the aromatic system in coal increases and the degree of aromatic structure condensation gradually increases, and the degree of aromatic structure condensation in anthracite coal is much stronger than other coal samples.

**Keywords** Coal; FTIR; Functional group; Structural parameters; Metamorphic degree

(Received Feb. 17, 2021; accepted May 24, 2021)

\* Corresponding author