

# FTIR 和 Raman 技术在煤结构分析中的应用研究

于春梅, 张楠, 滕海鹏

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

**摘要** 为明确不同煤种大分子结构特征的异同, 采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(Raman)分析技术, 对五种烟煤(HY, HJ, BL, DJ 和 HK)进行系统表征, 为后续煤及类煤材料结构和性能的研究提供可靠指导。在 FTIR 光谱特征曲线上, 波数  $3\ 200\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  范围有明显的吸收区, 其中样品 HJ 相较于其他 4 种样品更明显, 主要是由于  $-\text{OH}$  官能团和  $\text{N}-\text{H}$  结构振动引起, 但该波段容易受到自由水或结晶水的影响, 从而造成判断误差。在  $2\ 923\ \text{cm}^{-1}$  处可以观察到  $\text{CH}_2$  反对称伸缩振动峰值都明显高于其对称伸缩振动, 产生这一现象的原因是烟煤中存在大量脂肪族  $\text{CH}_2$  碳链结构, 后续将其液化加工再应用的潜力较大。而在  $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$  的含氧官能团波数范围内, 主要包含了羟基(醇羟基和酚羟基)、羧基、羰基等。为了更清晰的表征煤结构, 定量分析了煤的表现芳香度  $f_a(\text{FTIR})$ ,  $(R/C)_v$ ,  $H_{al}/H$ ,  $A_{ar}/A_{al}$  和  $\text{H}/\text{C}$  原子比之间的关系, 可以看出随着煤质水平的提高, 煤中芳香族氢含量增加, 脂肪族氢含量降低。另外比较了各个结构参数发现  $f_a(\text{FTIR})$ ,  $(R/C)_v$  和  $\text{H}/\text{C}$  原子比之间存在线性关系, 能够更加准确的表征煤阶。Raman 光谱特征曲线通过 Origin 2018 进行分峰拟合, 采用去卷积方法将频谱划分为十个峰, 分别为 G,  $G_R$ ,  $V_L$ ,  $V_R$ , D, S,  $G_L$ ,  $S_L$ ,  $S_R$  和 R。对比不同波段峰面积比例及主峰半高宽和  $\text{H}/\text{C}$  原子比的关系, 发现随着  $\text{H}/\text{C}$  原子比的增加,  $A_D/A_G$  值总体呈下降趋势。从而说明煤样基本结构中单元核的芳香环数量随着煤化作用及其石墨化程度的增加而增加, 该结果与 FTIR 光谱分析一致。通过上述研究结果的对比可证明 FTIR 和 Raman 光谱技术是煤中大分子结构特征研究的可靠方法。最后基于两种分析技术提供的结构参数, 建立了简单的煤分子模型, 为煤化学研究中基础分子构建提供参考。

**关键词** 煤粉; 结构分析; FTIR; Raman; 分子模型

**中图分类号**: TF4    **文献标识码**: A    **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2050-07

## 引言

煤炭作为一种重要的化石能源, 在我国工业化进程中起着举足轻重的作用。煤种类多, 结构复杂, 结晶性小, 非均匀性高, 所以将煤分离成简单的化合物, 可以从微观上进行研究。随着煤微观研究的发展, 目前已经能够相似的表征煤的结构模型。从 1942 年开始, 为了获得准确的局部结构信息, 人们提出了超过 134 种化学、物理及复杂的结构模型<sup>[1]</sup>。然而由于煤的非晶态性质和复杂的分子空间构型, 对煤结构信息的认识还存在大量空间。芳香碳原子在基本结构单元中与总碳原子数之比被定义为芳香度, 这不仅表示了煤在化学反应中的稳定性, 还代表了煤的等级<sup>[2]</sup>。在煤物理结构研究中常用的分析表征方法主要有傅里叶变换红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)和核磁共振(NMR)等。核磁共振技术由于

成本较高, 在实际应用上受到限制。目前 FTIR 光谱成为煤结构参数定性分析或定量计算最常用的方法<sup>[3]</sup>。此外, 基于反褶积计算原理的 Raman 光谱数据也常用来计算煤的芳香度, 表征煤的成熟度, 也有利于煤微观结构的研究分析<sup>[4]</sup>。本工作旨在利用 FTIR, Raman 检测手段对煤的结构进行研究, 获得能够表征煤化程度的关键信息参数, 从而全面深入地了解煤的结构特征, 同时也可作为后续煤及类煤材料结构的研究提供可靠的指导。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

选取 5 种烟煤样品, 分别记作 HY, HJ, BL, DJ 和 HK。将五种煤样放置于  $105\ ^\circ\text{C}$  的烘箱中, 干燥 4 h 后进行成分分析, 其工业分析和元素分析结果如表 1 所示。利用破碎机将

收稿日期: 2020-07-17, 修订日期: 2020-11-03

基金项目: 国家科技重大专项(2017ZX07402001)资助

作者简介: 于春梅, 1980 年生, 北京科技大学冶金与生态工程学院高级工程师    e-mail: g20188272@xs.ustb.edu.cn

干燥后的煤样破碎,采用标准筛筛取粒度小于 74  $\mu\text{m}$  的煤粉进行结构分析研究。

表 1 煤样的工业、元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of different samples

样品		HY	HJ	BL	DJ	HK
工业分析 /Wt%	A <sub>d</sub>	6.08	10.34	5.74	11.12	7.17
	V <sub>d</sub>	33.74	31.25	33.85	33.08	34.79
	FC <sub>d</sub>	60.18	58.41	60.41	55.80	58.05
元素分析 /Wt%	C <sub>d</sub>	70.68	67.28	73.79	66.93	66.05
	H <sub>d</sub>	4.50	4.02	4.46	3.79	4.32
	O <sub>d</sub>	17.48	17.16	14.89	16.73	20.77
	N <sub>d</sub>	0.80	0.71	0.84	0.73	0.70
	S <sub>d</sub>	0.46	0.49	0.28	0.70	0.99
H/C 原子比	0.76	0.72	0.73	0.68	0.78	
O/C 原子比	0.19	0.19	0.15	0.19	0.24	

注: A: 灰分; V: 挥发分; FC: 固定碳; d: 干燥基

Note: A: Ash; V: Volatile; FC: Fixed carbon; d: dry basis

## 1.2 FTIR 光谱分析

采用 Nicolet-470 型设备进行 FTIR 分析。实验前,将干燥后的煤样以 1:100 的比例与溴化钾混合均匀。仪器扫描时间设置为 32 s,分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ ,采集波数选择在 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$  范围内<sup>[5]</sup>。煤特征峰的碳结构和含氧官能团大致可分为羟基区(3 600~3 000  $\text{cm}^{-1}$ )、脂肪族碳链结构区(3 000~2 700  $\text{cm}^{-1}$ )、含氧官能团和芳香结构区(1 800~1 000  $\text{cm}^{-1}$ )以及芳香结构段和灰分杂质区(900~700  $\text{cm}^{-1}$ )。在 3 000~2 800 和 700~900  $\text{cm}^{-1}$  的光谱范围内进行曲线拟合分析。利用导数谱法可以准确地求出各吸收峰和肩缝在原始图谱中的位置。拟合函数主要是高斯函数和洛伦兹函数的组合,该方法已被证明适合描述煤结构<sup>[6]</sup>。参数拟合的过程中,不断提高谱峰的拟合程度,使其他因素的影响最小化。FTIR 光谱特征曲线对应官能团的种类如表 2 所示。

将拟合分析得到的参数通过以下公式,可计算出煤样中脂肪族型(H<sub>al</sub>)和芳香型(H<sub>ar</sub>)氢物质的相对含量。该计算方法的核心是通过选择不同光谱区域的吸光度来获得相应的结果,大多数研究都将其作为处理煤 FTIR 光谱数据的首选方法<sup>[7]</sup>。具体计算公式如式(1)和式(2)

$$H_{al} = \frac{A_{al}}{a_{al}} = \frac{A_{3\,000\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}}}{a_{al}} \quad (1)$$

$$H_{ar} = \frac{A_{ar}}{a_{ar}} = \frac{A_{900\sim 730\text{ cm}^{-1}}}{a_{ar}} \quad (2)$$

其中, A<sub>al</sub>和 A<sub>ar</sub>分别代表吸光度谱对应的脂肪族和芳香族结构的 C—H 伸缩振动的区域面积,两者的吸收峰分别分布在 3 000~2 800 和 900~700  $\text{cm}^{-1}$  处。对于烟煤, a<sub>al</sub>和 a<sub>ar</sub>的振动积分值分别为 746 和 686。芳香度计算公式具体如式(3)和式(4)

$$f_{a(\text{FTIR})} = 1 - \frac{C_{al}}{C} \quad (3)$$

$$\frac{C_{al}}{C} = \left( \frac{H_{al}}{H} \times \frac{H}{C} \right) / \left( \frac{H_{al}}{C_{al}} \right) \quad (4)$$

表 2 FTIR 光谱中不同官能团波段分布

Table 2 Band assignments for different functional groups in FTIR spectra

序号	位置/ $\text{cm}^{-1}$	官能团
1	3 419~3 359	O—H 或 N—H 伸缩振动
2	3 080~3 035	芳香环 C—H 伸缩振动
3	2 975~2 955	脂肪族 CH <sub>3</sub> 反对称伸缩振动
4	2 925~2 919	脂肪族 CH <sub>2</sub> 反对称伸缩振动
5	2 900	脂肪族 C—H 反对称伸缩振动
6	2 863	脂肪族 CH <sub>3</sub> 对称伸缩振动
7	2 848	脂肪族 CH <sub>2</sub> 对称伸缩振动
8	1 745~1 730	脂肪族(油脂, 酸, 酮, 醛) (C=O)
9	1 721~1 695	芳香族(羟基, 羧基)
10	1 615~1 585	芳香环 (C=C)
11	1 500~1 450	(C—C) <sub>ar</sub> 伸缩
12	1 460~1 450	脂肪链(CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> )
13	1 380	对称(—CH <sub>2</sub> —)弯曲变形
14	1 300~1 000	酚醛(C—O—C)伸缩变形
15	900~700	芳香键; (C—H) <sub>ar</sub> 面外弯曲振动
16	880~860	芳香环(CH), 相邻单 H 变形
17	849	芳香环(CH), 相邻双 H 变形
18	776~730	芳香环(CH), 相邻多 H 变形
19	730~720	烷烃侧环[(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n>4]

其中 C<sub>al</sub>/C 代表脂肪碳和总碳的比值, H/C 代表了碳氢原子比的值, H<sub>al</sub>/C<sub>al</sub>是脂肪族结构中特定氢碳比值,通常的经验值设置为 0.18, H<sub>al</sub>/H 是脂肪族氢占总氢含量的比例。其计算公式可表示为

$$\frac{H_{al}}{H} = \frac{H_{al}}{H_{al} + H_{ar}} \quad (5)$$

煤芳香结构的发展随煤序的变化存在很大差异,但可利用结构参数表征单体中芳香碳链的发育程度。随着煤化程度的加深,芳香环的缩合程度增大,而缩合环中的桥链和侧链减小变短,且各官能团也随之减少。结构参数的具体计算公式如式(6)

$$(R/C)_u = 1 - \frac{f_{a(\text{FTIR})}}{2} - \frac{(H/C)}{2} \quad (6)$$

脂肪烃及其支链的长度也是表征低阶煤结构的重要参数。CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> 可确定芳烃链的长度,其比值越大,芳环上亚甲基含量越高,对应的脂肪链越多。CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub> 的波数分别位于 2 954 和 2 923  $\text{cm}^{-1}$  处。同时, A<sub>ar</sub>/A<sub>al</sub> 可用来评价煤的芳香度,其公式如式(7)和式(8)

$$\frac{CH_2}{CH_3} = \frac{A_{2\,923\text{ cm}^{-1}}}{A_{2\,954\text{ cm}^{-1}}} \quad (7)$$

$$\frac{A_{ar}}{A_{al}} = \frac{A_{900\sim 700\text{ cm}^{-1}}}{A_{3\,000\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}}} \quad (8)$$

## 1.3 Raman 光谱分析

Raman 光谱通过型号为 JYHR800, HORIBA Scientific, Edison, NJ 的设备室温下采集;激光波长和功率分别为 532 nm 和 2 mW。实验结束后取波数范围为 700~2 200  $\text{cm}^{-1}$  的光谱进行分析。对于石墨材料,众多研究表明在 Raman 光谱分析中存在两个明显的峰,位于 1 590  $\text{cm}^{-1}$  处表征高石墨化的 G 峰和 1 350  $\text{cm}^{-1}$  处表征石墨材料中缺陷程度的 D 峰。因

表 3 煤的 Raman 光谱 ( $1\ 800\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ ) 波段归属Table 3 Assignment of bands for Raman spectra ( $1\ 800\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ ) of coals

名称	位置/ $\text{cm}^{-1}$	官能团	键型
G <sub>L</sub>	1 690	羰基 C=O	sp <sup>2</sup>
G	1 597	芳香环象限呼吸; 烯烃 C=C	sp <sup>2</sup>
G <sub>R</sub>	~1 540		sp <sup>2</sup>
V <sub>L</sub>	1 500	3~5 芳香环; 芳香环半圆形呼吸; 无定形碳结构	sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>
V <sub>R</sub>	1 420		sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>
D	1 372	芳烃(≥6 个稠化苯环, 少于石墨)	sp <sup>2</sup>
S <sub>L</sub>	1 269	烷基芳醚; 对位芳烃	sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>
S	~1 185	C <sub>aromatic</sub> -C <sub>alkyl</sub> ; 芳香脂肪族醚; 氢化芳香族环上的 C-C; 六角金刚石碳 sp <sup>3</sup> ; 芳香环上的 C-H	sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>
S <sub>R</sub>	1 109	芳香环上的 C-H; 正交化二基取代苯环	sp <sup>2</sup>
R	~930	烷烃和环烷烃上的 C-C; 芳香环上的 C-H	sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>

此,  $I_G/I_D$  可以从理论上表征碳质材料结构缺陷的程度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煤样 FTIR 光谱特征

#### 2.1.1 波的分布和光谱解卷积

图 1 为不同煤样的 FTIR 光谱曲线。图中可以看出 HJ 在波数范围  $3\ 200\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  有明显的吸收峰, 该吸收峰主

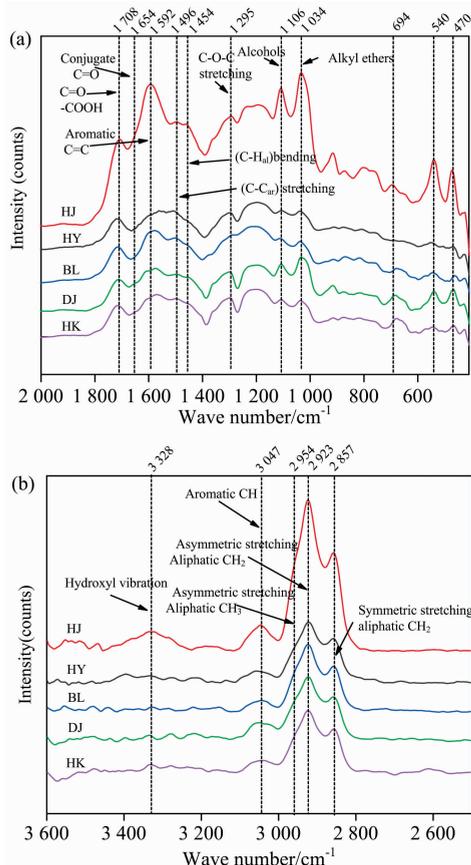


图 1 基线校正后煤 FTIR 光谱标记的主峰位置

(a):  $2\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ ; (b):  $3\ 600\sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$

Fig. 1 The infrared spectra of the coal marked at the main peak position after baseline correction

(a):  $2\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ ; (b):  $3\ 600\sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$

要归属于—OH 以及少量 N—H 官能团振动引起<sup>[8]</sup>。另外, 在  $2\ 923\ \text{cm}^{-1}$  处  $\text{CH}_2$  反对称伸缩振动峰值明显高于其对称伸缩振动, 从而说明存在长的脂肪族  $\text{CH}_2$  碳链结构<sup>[9]</sup>。在  $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$  范围内为含氧官能团, 主要包括羟基(醇羟基和酚羟基)、羧基、羰基等。这些基团本身具有很强的亲水性, 它们的存在会增加煤内部结构的含水率, 降低自身的能量密度, 不利于煤的深加工和利用。另外, 虽然氧原子可以提高煤的反应活性, 但是高的氧含量会在反应过程中消耗过多的氢, 导致工业生产效率低下。

#### 2.1.2 FTIR 光谱的结构参数

根据 1.2 节给出的公式计算了煤 FTIR 光谱的不同结构参数, 结果如表 4 所示, 可以看出 BL 样品的芳香值高于其他样品, 其主要原因为 BL 样品的总碳含量最高。随着煤质水平的提高, 煤中芳香族氢含量增加, 脂肪族氢含量降低。对于  $(R/C)_u$  的计算结果, Orrego Ruiz<sup>[10]</sup> 认为煤分子微观结构芳香环缩合度的测量方法也是表征煤化程度的良好手段。从图 2(b)可以看出,  $(R/C)_u$  和 H/C 的原子比总体上呈线性变化规律。但对于图 2(c),  $H_{al}/H$  和  $A_{ar}/A_{al}$  两个参数均没有随 H/C 原子比的变化出现明显的线性变化规律。对比以上分析结果, 参数  $(R/C)_u$  表征煤级优于  $H_{al}/H$  和  $A_{ar}/A_{al}$ , 该结论与 Li 等人的研究结果一致<sup>[11]</sup>。

表 4 FTIR 分析结构参数

Table 4 Structure parameters from FTIR calculation

样品	$H_{al}/H$	$f_{ar}(\text{FTIR})$	$(R/C)_u$	$\text{CH}_2/\text{CH}_3$	$A_{ar}/A_{al}$
HY	0.76	0.68	0.28	1.92	0.30
HJ	0.77	0.70	0.29	1.54	0.29
BL	0.66	0.73	0.27	1.71	0.47
DJ	0.73	0.72	0.30	1.12	0.33
HK	0.72	0.69	0.26	1.84	0.35

#### 2.1.3 芳香族结构的演变

图 3 为不同煤样芳香结构 C—H 振动带 ( $3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ ) 的分析结果,  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  与 H/C 原子比的关系如图 4 所示。从图中变化趋势可以看出, 亚甲基团的含量随煤阶的降低而增加, 这可能是由于芳香环的缩合水平降低, 从而煤化程度降低, 导致芳香侧链和脂肪族结构增多。

2.1.4 芳香族结构的发展

通过拟合 900~730 cm<sup>-1</sup> 波段, 从图 5 可以观察到三个明显的 C—H 变形区。5 种煤样的分布结果均得到约 10 个谱带, 分为 3 类: 孤立的芳香氢(~870 cm<sup>-1</sup>)、每个环上的 2 个相邻氢(~815 cm<sup>-1</sup>)和 4 个相邻的芳香氢(~750 cm<sup>-1</sup>)<sup>[12]</sup>。通过 f<sub>a</sub> 和 (R/C)<sub>v</sub> 参数表明, 波数在 870 cm<sup>-1</sup> 处的高阶烟煤主要为多个(>3)芳香环结构, 每个环上的氢原子数量可以近似程度的进行芳香替换和缩合。通过分析所有煤样的拟合结果, 在 780 cm<sup>-1</sup> 附近的参数差异不大, 从而说

明芳香取代和缩合变化相似。

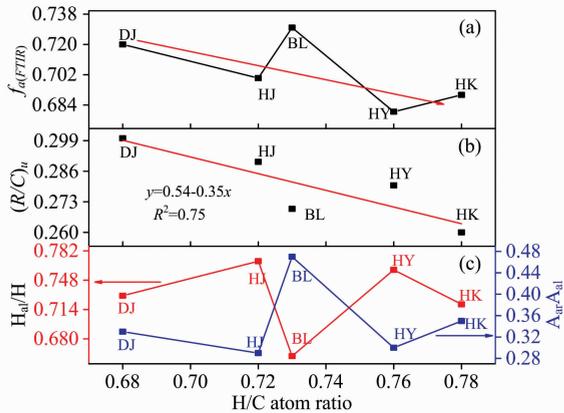


图 2 氢/碳原子比和 FTIR 计算结构参数的关系 (a): Apparent aromaticity  $f_{a(FTIR)}$  vs H/C ratio; (b):  $(R/C)_v$  vs H/C ratio; (c):  $H_{al}/H$  and  $A_{ar}/A_{al}$  vs H/C ratio

Fig. 2 Relationship between H/C ratio and parameters obtained from FTIR calculation

(a): Apparent aromaticity  $f_{a(FTIR)}$  vs H/C ratio; (b):  $(R/C)_v$  vs H/C ratio; (c):  $H_{al}/H$  and  $A_{ar}/A_{al}$  vs H/C ratio

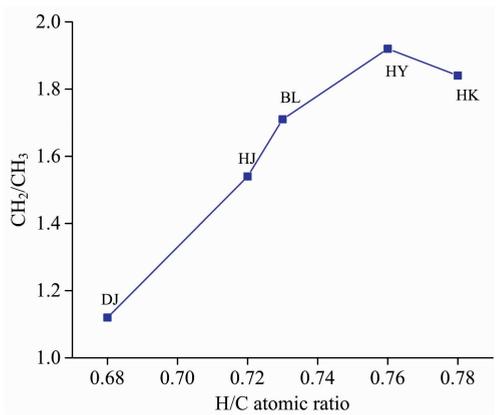


图 4 CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> 和 H/C 原子比之间的关系 Fig. 4 Relationship between CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> values and H/C atomic ratios

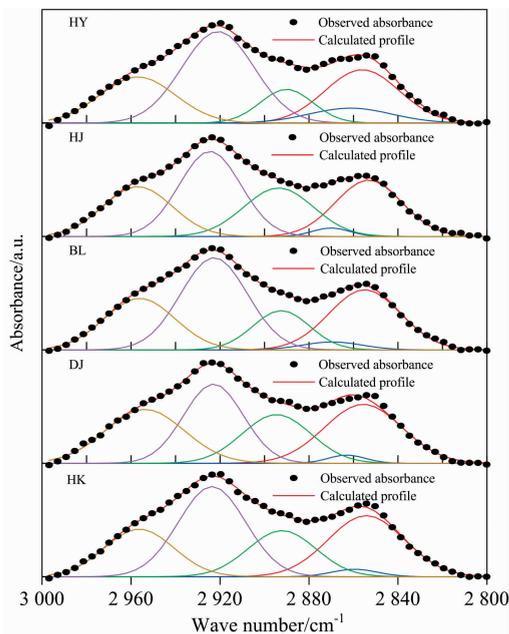


图 3 脂肪族 C—H 伸缩振动在 3 000~2 800 cm<sup>-1</sup> 范围内的 FTIR 光谱拟合曲线

Fig. 3 Curve-fitted FTIR spectra of the aliphatic C—H stretching vibrational band in range of 3 000 to 2 800 cm<sup>-1</sup>

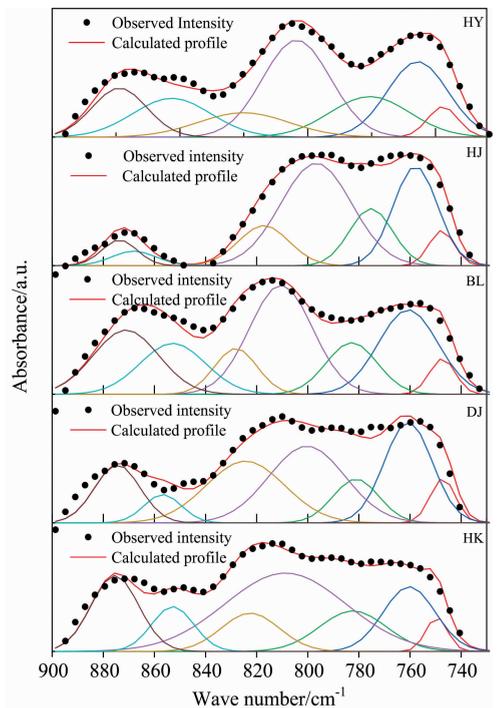


图 5 脂肪族 C—H 伸缩振动在 900~700 cm<sup>-1</sup> 范围内的拟合曲线

Fig. 5 Curve-fitted FTIR spectra of the aliphatic C—H stretching vibrational band in range of 900 to 730 cm<sup>-1</sup>

2.2 Raman 光谱分析

2.2.1 波谱分布和光谱解卷积

图 6 为 Raman 光谱分析结果, 与石墨峰位置相比, 图中煤样的 2 个明显特征峰位置有一定程度的左移, 这里记作 G 峰和 D 峰。对于煤等复杂碳质材料的 Raman 光谱, 已经建立了许多分析方法<sup>[4, 13]</sup>。其中, Sadezky 等<sup>[13]</sup>提出的和 Li 等<sup>[4]</sup>提出的分析方法被证明是最合适的。Sadezky 的研究表明, 在 800~2 000 cm<sup>-1</sup> 范围内, 4 个洛伦兹峰(G: 1 580 cm<sup>-1</sup>,

$D_1$ :  $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ ,  $D_2$ :  $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ ,  $D_4$ :  $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ ) 和一个高斯峰 ( $D_3$ :  $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ ) 的拟合效果最好。Li 等<sup>[4]</sup>巧妙地采用了反褶积方法将频谱划分为十个波段, 并对其进行总结分组, 其中六个峰分为四组 ( $G$ ,  $G_R + V_L + V_R$ ,  $D$  和  $S$ ), 其余四个峰为  $G_L$ ,  $S_L$ ,  $S_R$  和  $R$ 。

采用 Li 等提出的方法进行峰值分离和拟合分析, 其中芳香链的振动变化导致  $G$  峰值的出现, 但和石墨的振动模式有所区别, 而  $D$  峰是由超过六个苯环共享边缘振动所形成的。另外  $A_D/A_G$  是根据苯环从  $G$  峰到  $D$  峰的数量变化来定义的, 用来解释芳香链的发展程度, 其中  $A_D/A_G$  比值降低表明芳香环的成熟度提高。总的来说,  $A_D/A_G$  比值越低, 未成熟的稠合苯环数目越少, 即越接近石墨结构<sup>[14]</sup>。而  $G_R + V_L + V_R$  代表了稠合芳香环数小于 5 的烷基官能团与未成熟的芳香环结构的振动反应<sup>[15]</sup>。因此, 可用  $A_D/(A_{G_R} + A_{V_L} + A_{V_R})$  来判别不同类型芳香环的比例。Raman 光谱中  $S$  峰的位置靠近  $D$  峰, 是由碳原子  $sp^2$ - $sp^3$  杂化振动产生的, 一般表示芳香环侧链上的烷基或芳香基团与甲基碳的  $C-C$  振动。羰基中的  $C=O$  结构由  $G_L$  表示, 醚键、苯环相关以及附属于苯环的结构分别由  $S_L$ ,  $S_R$ ,  $S_f$  表示。

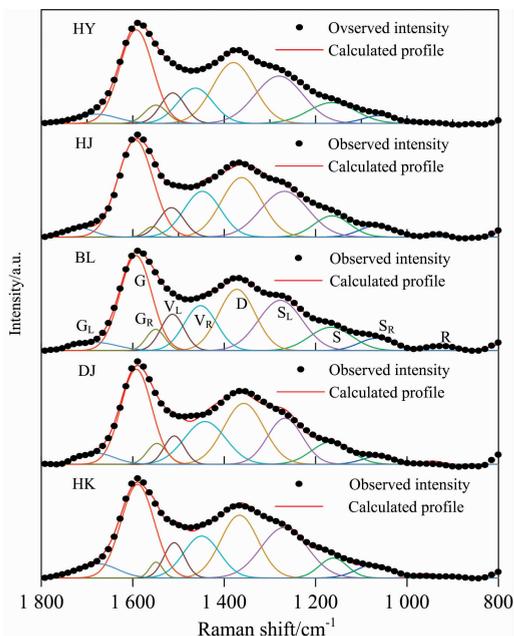


图 6 10 波段法对煤样光谱分析的结果

Fig. 6 Spectral decomposition results of coal samples with 10 bands method

### 2.2.2 Raman 光谱结构参数分析

从图 7(a) 看出,  $G$ ,  $D$  和  $S_L$  三个峰的比例都达到了 15% 以上, 这与煤的大芳香结构相一致。而  $G_L$ ,  $S_R$  和  $R$  峰所占比例较小, 其中  $R$  峰所占比例最小, 约为 0.2%。图 7(b) 为不同波段之间峰面积比值与  $H/C$  原子比的关系, 其中  $A_D/A_G$  与  $A_{S_L}/A_G$  的变化趋势基本一致, 且随着  $H/C$  原子比的增加, 曲线呈现轻微的下落趋势, 这与表观芳香度的变化有关。另外, 曲线  $A_D/A_{(G_R+V_L+V_R)}$  波动明显, 并发现  $A_S/A_G$  的值比其他三种曲线要低, 这说明煤的分子结构以芳香环缩合

为主, 其中杂化侧链基团的比例相对较低。图 7(c) 为主峰半高宽 (FWHM) 和  $H/C$  原子比之间的关系图, 对于  $G$ ,  $D$  和  $S_L$  峰的半高宽而言, 当  $H/C$  值从 0.68 增加到 0.72 时, 它们三者也在增大, 当  $H/C$  原子比继续增加时下降。然而  $S$  峰的半高宽的变化趋势正好与之相反。

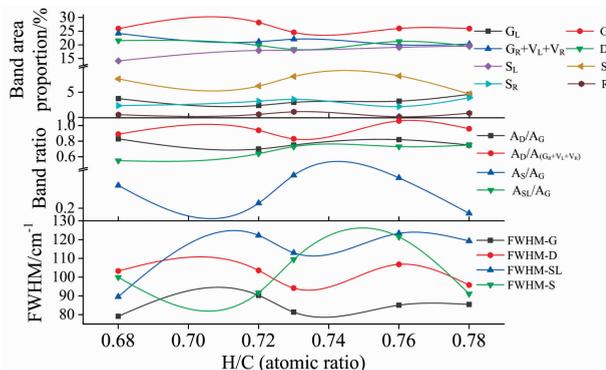


图 7 Raman 光谱参数和  $H/C$  原子比的关系

(a): 各峰面积占比和  $H/C$  原子比; (b): 不同峰面积比和  $H/C$  原子比; (c): 主峰半高宽和  $H/C$  原子比

Fig. 7 Relationship between  $H/C$  atomic ratios and parameters obtained from Raman spectra

(a): Area ratio of each peak and  $H/C$  atomic ratio; (b): Different peak area ratio and  $H/C$  atomic ratio; (c): Main peak FWHM and  $H/C$  atomic ratio

### 2.3 煤分子模型的构建

基于 FTIR 和 Raman 光谱分析所提供的结构参数的研究, 建立了简单的煤分子结构模型, 用来正确预测煤的分子结构。煤是以芳香核为主的无序三维分子, 其中含氧官能团包括羧基、羰基、醚键等。在此基础上, 根据 Wiser 等<sup>[16]</sup>提出的煤液化性质合理解释的观点建立了如下简单的煤分子结构。为煤粉燃烧、气化过程的分子反应动力学机理的深入研究提供重要的数据支撑, 有利于人们从分子水平上认识煤的结构以及反应过程中的变化规律和相关产物的生成机理, 获得煤分子结构模型热解的实时反应过程及路径, 取得产物特性、活性中间体特征以及结构转化方面的关键特征参数。

## 3 结论

(1) 在 FTIR 光谱分析过程中, 特征参数  $(R/C)_0$  和  $H/C$  的原子比总体上呈线性变化规律, 而  $H_{al}/H$  和  $A_{ar}/A_{al}$  两个

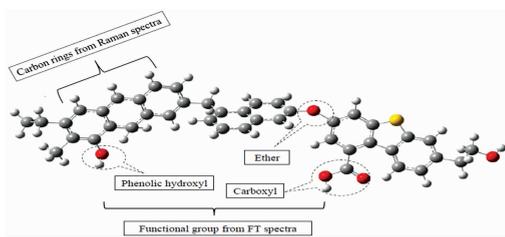


图 8 Raman, FTIR 分析建立的简单煤分子模型  
Fig. 8 Simple coal structure model using Raman and infrared analysis

参数的变化规律不明显,从而可以说明参数( $R/C$ )<sub>0</sub>表征煤级优于  $H_{al}/H$  和  $A_{ar}/A_{al}$ 。另外通过对芳香族结构分析,可以得出 FTIR 光谱在煤样分析过程中的优势。

(2)对于 Raman 分析结果, G, D 和  $S_L$  的面积比例大于 15%, 而组合区域(GR+VL+VR)与 D 波段相似。然而,对于研究的煤样,这些参数和 H/C 原子比没有显示出明显的变化趋势。G, D 和  $S_L$  的 FWHM 与 H/C 比值有相同的变化趋势,而 S 半高宽的趋势与前三者相反。随着 H/C 比值的增

加,  $A_D/A_G$  比值略微下降,这与芳香环的生长有关,从而说明煤样的无序度降低。这一结果与 FTIR 光谱测定的表现芳香度  $f_a$  的变化趋势相一致。

(3)烟煤分子结构单元中侧链和官能团的数量相对较低,而基本结构单元中稠合环的数量相对较大。FTIR 和 Raman 光谱技术可以用来预测烟煤的结构特征,为建立简单的煤分子结构模型提供了可靠的参考,从而有助于研究烟煤燃烧及气化过程中的动力学机理。

## References

- [ 1 ] GE Tao, ZHANG Ming-xu, MA Xiang-mei(葛涛,张明旭,马祥梅). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(8): 2406.
- [ 2 ] Ma Y K, Nie B S, He X Q, et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(7): 872.
- [ 3 ] 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.
- [ 4 ] Li Xiaojiang, Junichiro Hayashi, Li Chunzhu. Fuel, 2006, 85: 1700.
- [ 5 ] Zhang G N, Yang X, Yang Z C, et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(2): 244.
- [ 6 ] Zheng F K, Zhang G N, Chen X J, et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(10): 1347.
- [ 7 ] Wu Dun, Liu Guijian, Sun Ruoyu, et al. Energy & Fuels, 2013, 27: 5823.
- [ 8 ] Wang G W, Zhang J L, Shao J G, et al. Energy, 2016, 114: 143.
- [ 9 ] JIN Yong-fei, SHI Lei-bo, ZHENG Xue-zhao, et al(金永飞,史雷波,郑学召,等). Coal Technology(煤炭技术), 2017, 36(7): 143.
- [10] Orrego-Ruiz J A, Cabanzo R, Mejia-Ospino E. International Journal of Coal Geology, 2011, 85: 307.
- [11] Kejiang Li, Rita Khanna, Jianliang Zhang, et al. Energy & Fuels, 2015, 29: 7178.
- [12] Wang G W, Zhang J L, Shao J G, et al. Energy Conversion and Management, 2016, 124: 414.
- [13] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. Carbon, 2005, 43: 1731.
- [14] GUO De-yong, GUO Xiao-jie, LIU Qing-jun, et al(郭德勇,郭晓洁,刘庆军,等). Journal of China University of Mining & Technology(中国矿业大学学报), 2019, 48(5): 1036.
- [15] CHEN Rui-feng, WANG Jin-gui(陈瑞峰,王金贵). Coal Technology(煤炭技术), 2021, 40(4): 74.
- [16] WANG Feng, LI Guang-yue, LI Ying-ying, et al(王凤,李光跃,李莹莹,等). Clean Coal Technology(洁净煤技术), 2016, 22(1): 26.

# Investigation of Different Structures of Coals Through FTIR and Raman Techniques

YU Chun-mei, ZHANG Nan, TENG Hai-peng

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

**Abstract** In order to understand the structure and performance of coal further, the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and Raman spectroscopy was used to analyze the structure of five kinds of bituminous coals (HY, HJ, BL, DJ and HK) in detail. It was expected that the results obtained by infrared and Raman technology research would bring a deeper understanding of spectral characterization of coals and also provided reliable guide for the subsequent research of coal and coal-like materials. It could be seen that there are obvious absorption regions in the wavenumber range of  $3\ 200\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  through the infrared spectroscopy, in which the sample HJ was more obvious than the other four coals, mainly due to the effect of the —OH functional group and some N—H vibrations. However, due to the influence of free water or crystal water on this band, the judgment error would not be discussed here. At the band of  $2\ 923\ \text{cm}^{-1}$ , it could be observed that the peak of  $\text{CH}_2$  antisymmetric stretching vibration was significantly higher than its symmetric stretching vibration. The reason that resulted in this phenomenon was there existed a large amount of aliphatic  $\text{CH}_2$  carbon chain structure, then the potential of hydrogen liquefaction and application in the subsequent research of coal was huge. In the range of  $1\ 000$  to  $1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ , oxygen-containing functional groups mainly included hydroxyl groups (alcohol hydroxyl groups and phenolic hydroxyl groups), carboxyl groups, carbonyl groups, etc. In order to characterize the coal structure more clearly, the relationship between the apparent aromaticity  $f_{a(\text{FTIR})}$ ,  $(R/C)_u$ ,  $H_{al}/H$ ,  $A_{ar}/A_{al}$  and H/C atomic ratios of coal was studied. According to the calculation parameters, with the coal quality level increases, the aromatic hydrogen content in the coal increased, and the aliphatic hydrogen content decreased. In addition, comparing various structural parameters, found a linear relationship between  $f_{a(\text{FTIR})}$ ,  $(R/C)_u$  and H/C atomic ratios, which could more accurately characterize coal rank. Raman spectroscopy was fitted by Origin 2018, and the deconvolution method was used to divide the spectrum into ten peaks, namely G,  $G_R + V_L + V_R$ , D, S,  $G_L$ ,  $S_L$ ,  $S_R$  and R. The relationship between the ratio of the peak area in different bands and the half-height width of the main peak with H/C atomic ratio were studied. The comparison showed that with the increase of the H/C atomic ratio, the  $A_D/A_G$  value generally shows a downward trend. It was indicated that the number of aromatic rings of the unit core in the basic structure of the coal sample increased with coalification and the degree of graphitization, which was consistent with the result of infrared spectroscopy. The comparison of the above results could prove that infrared and Raman spectroscopy were reliable methods for structure research of coal. On the basis of the above, a simple coal molecular model was constructed from them, which could provide a reference for the construction of coal molecular for simulation calculation.

**Keywords** Coal; Structure analysis; FTIR; Raman; Molecular modeling

(Received Jul. 17, 2020; accepted Nov. 3, 2020)