

## 光谱分析在煤结构研究中的进展

李雪萍<sup>1, 2, 3</sup>, 曾强<sup>1, 2, 3\*</sup>

1. 新疆大学资源与环境科学学院, 新疆 乌鲁木齐 830046
2. 新疆大学干旱生态环境研究所, 新疆 乌鲁木齐 830046
3. 新疆大学绿洲生态教育部重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046

**摘要** 煤结构是各类煤相关研究的微观基础, 光谱分析作为煤结构研究的重要方法被广泛应用, 其在煤结构研究中的进展对光谱分析方法的普及、应用和发展有重要意义。光谱分析方法研究煤结构已成为煤化工领域使用的常规方法, 能够快速无损检测, 对煤分子结构的破坏小, 可为不同环境条件下煤物理化学性质的变化提供有效的检测手段。从光谱分析在煤质、大分子结构、煤中元素三个方面介绍光谱分析方法, 主要对傅里叶变换红外光谱(FTIR)、Raman 光谱分析、核磁共振谱(NMR)进行综述介绍, 阐明其在煤结构研究中的发展历史、应用的关键研究结果及其意义。综合国内外煤结构研究中的多种光谱分析方法及应用现状发现: 目前研究并没有彻底解决煤结构特征及性质变化的问题, 缺乏对煤结构光谱特征信息共性的总结, 未能形成煤中官能团和元素的不同光谱信息数据库, 存在光谱特征峰与煤结构信息不对等的问题, 即在某波长存在特征峰但无法与煤中官能团匹配, 或煤官能团受元素组成、键能等影响对多波长产生响应的问题。现阶段对原煤自然状态下结构的研究已经不能满足煤应用中产生的问题, 单一的光谱分析方法不能全面分析煤结构特征, 且对影响煤结构光谱特征变化因素的研究较少, 尤其是煤样的前处理和煤在萃取等过程中, 前处理液和萃取剂对煤光谱特征的影响。展望光谱分析在煤结构的研究中可以从以下几方面入手: 光谱分析与其他方法的联用以综合描述煤结构, 如化学方法、高分辨率透射电镜(HRTEM)、扫描轨道显微镜(STM)、质谱(MS)等方法的联用, 定性、定量全面分析煤结构特征; 多种条件下煤结构及光谱特征, 现阶段应利用光谱分析方法研究煤在多种条件下的结构特征及性质变化, 解决煤在实际应用中的问题。如对煤进行氧化、氢化、热解、燃烧、低温、液化、汽化等处理, 分析过程变化和产物特征, 有助于推测母体煤的结构, 了解煤的性质, 控制煤物理化学过程变化中的产物, 获取煤的精细化学品; 煤光谱分析特征信息库建立, 网络大数据背景下建立煤光谱分析特征信息库及可视化数据查询平台, 实现多条件模拟假设, 演示和探索煤结构在不同条件下的动态变化, 利用人工智能、云计算方法实现煤各类光谱数据的处理分析, 增强光谱数据信息挖掘, 提升数据有效性和实用性。

**关键词** 光谱分析; 煤结构; 煤质分析; 元素分析

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0350-08

## 引言

煤结构的研究是煤化学的核心内容, 也是各类与煤相关研究的基础。一方面, 煤中包含的重金属、硫、氮等元素和物质, 通过燃烧、迁移富集对环境产生影响, 造成大气污染、土壤重金属污染、地下水污染等生态环境问题<sup>[1]</sup>。另一方面, 众多学者根据化学实验、光谱分析等方法从不同角度提

出众多煤结构模型, 虽然众多学者开展了大量研究工作并取得了一定的进展, 但由于煤的复杂性、多样性、非晶质性和不均匀性, 煤结构问题并没有最终解决<sup>[2]</sup>。因此, 煤结构的研究一直是煤研究的热点, 综合国内外对煤结构研究的认识可以概括为: 煤结构定性分析多于结构组成定量研究, 轮廓介绍多于具体剖析。

光谱分析作为分析物质化学组成和相对含量的重要手段被广泛用于煤结构研究中。早期使用化学方法提出煤化学和

收稿日期: 2020-12-04, 修订日期: 2021-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51974275), 新疆国际合作项目(2018E01011)资助

作者简介: 李雪萍, 女, 1994年生, 新疆大学资源与环境科学学院博士研究生 e-mail: LXP1123\_RS@163.com

\* 通讯作者 e-mail: mkszq@263.net

结构的定性概念, 定量数据较少, Fuchs 模型就是在此研究基础上提出的。随着现代科技和计算机的发展越来越多的方法应用于煤结构研究, 尤其是光谱仪器的发展, 众多光谱分析方法已经成为世界研究煤结构公认的技术手段, 如 X 射线衍射、Raman 光谱、核磁共振谱、红外光谱等<sup>[3]</sup>。

## 1 煤结构研究的光谱分析方法

依据光谱分析方法在煤结构中研究中不同的目的, 主要从光谱分析在煤质、大分子结构、煤中的元素三个方面来阐述, 其光谱方法与所能获取的信息如表 1 所示。

表 1 光谱分析方法获取煤结构信息  
Table 1 Spectral analysis method to obtain coal structure information

主要目的	方法	获取的信息
煤质分析	近红外光谱分析(NIRS)	水分、氢含量、全硫、工业分析以及发热量
	激光诱导击穿光谱(LIBS)	氧含量、煤灰中碳、无机元素、灰分
	太赫兹时域光谱(THz-TDS)	碳含量、水分、挥发分、灰分
煤分子结构	X 射线光电子能谱(XPS) X 射线吸收近边结构谱(XANES)	原子价态与成键、杂原子组成
	红外光谱(IR) 拉曼光谱(Raman)	官能团、脂肪和芳香结构、芳香度
	紫外-可见光谱(UV-Vis)	芳香结构大小
	X 射线衍射(XRD)	微晶结构、芳香结构的大小与排列、键长、原子分布
	核磁共振谱(NMR)	C 原子分布、H 原子分布、芳香度、缩合芳香结构
	顺磁共振谱(ESR)	自由基浓度、未成对电子分布
	原子光谱(发射/吸收) X 射线能谱(EDS)	矿物质成分
煤元素分析	X 射线荧光光谱(XRF)	砷(As)、镍(Ni)、铅(Pb)、铬(Cr)等元素
	穆斯鲍尔光谱(Mossbauer)	含铁矿物

### 1.1 煤质分析

煤质分析目的是了解煤的质量和燃烧特性, 对煤燃烧电厂控制其燃烧方面有重要意义。传统的质谱仪煤质测量过程复杂且耗时长, 采用光谱分析技术可以对煤样进行快速无损检测, 用于煤质检测的光谱分析方法包括近红外光谱(near infrared spectrum instrument, NIRS)、激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)和太赫兹时域光谱(Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)等技术。

#### (1) 近红外光谱分析(NIRS)

NIRS 光谱对煤中有机质具有较强的吸收特征, 尤其是对含氢官能团反映较敏感, 其光谱受到测量的准确性和分析模型性能的影响, 分析结果对光谱采集条件、预处理、降维、定量分析模型的要求较高。煤样的粒径、湿度和粒子间的漫反射等条件影响 NIRS 的吸收, 造成煤样光谱差异。

煤 NIRS 的光谱信息已经实现通过与真实值对比定标, 光谱预处理方法较成熟, 仪器价格低, 能够快速测定煤质指标。近红外煤炭氢元素检测耗时 200~300 s, 并且与国际法比较检测精度差异不显著, 检测流程简单, 通过计算氢元素含量可得出实际发热量, 样品用量少, 成本低。近红外煤水分检测周期短、重复性强, 多元线性回归水分检测模型的预测值与人工化验值高度相关, 定标标准差较小, 符合煤炭企业生产过程的测量要求。近红外煤全硫检测具有明确的国家标准, 检测精度高, 检测所产生的污染比以往煤炭全硫检测法(库仑法、高温燃烧中和法等)小。

目前, 近红外光谱技术是煤质检测中使用最为广泛, 检

测设备较为成熟的光谱方法。但在我国仅近红外全硫检测有明确的国家标准, 氮及碳含量等并无标准编制, 制约了相关检测人员和部门对近红外光谱技术的应用。近红外光谱检测技术除检测煤的水分、氢元素、全硫外, 对其他煤质指标检测的应用较少。

#### (2) 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术

LIBS 通过发射超短脉冲激光, 获得煤样等离子体的发射光谱来确定煤的物质成分和含量。特征波长定性反映煤的元素组成, 谱线发射强度能够定量元素含量; 可获得煤的发热量、灰分等工业化分析指标, 尤其对煤中的碳元素和氧元素的分析结果精度较高。LIBS 技术可以分析不同状态的煤样, 无接触几乎无损检测。适用于真空、高温、超低温等不同条件, 对煤样的制备要求较低。配合显微系统可实现微米级空间分辨的 LIBS 物质成份分析实验, 且适用于煤化工企业现场生产过程中的高速在线监控。LIBS 受激光的自吸收、起伏、等离子体的空间变化等原因的影响, 导致每次测量光谱结果存在差异, 需要进行校正, 对光谱信息的提取要求较高。

国际上利用 LIBS 技术分析燃煤煤质, 定量分析测量了煤中的 Al, Si, Mg, Ca, Fe, Fe, Na 和 K 无机元素。以色列 LDS 公司所研制的皮带式 LIBS 灰分在线检测系统对工业传送带上煤块灰分的实时测量结果与瞬发  $\gamma$  中子活化分析仪相比, 其平均绝对误差为  $\pm 0.5\%$ 。国内众多学者主要对 LIBS 不同的算法、量化模型和光谱标准化等进行研究旨在提升检测精度, 山西大学量子光学与光量子器件国家重点实验室发明了系统的自调整校准、正压保护高压吹扫、负反馈功率稳

定等关键技术,解决了恶劣环境下系统稳定工作的问题,由此研制出全国产化的燃煤煤质激光在线检测成套装备,提高了测量精度。

虽然当前国际上利用 LIBS 测定燃煤煤质(包括元素分析指标和工业分析指标)的重复性已经能够基本满足 GB/T 212—2008 要求,但受限于我国复杂多样煤种所导致的“基体效应”,测量精度仍有待进一步提高。基于激光诱导击穿光谱技术的全自动煤炭定量采样、制样、输送、检测系统是目前适合我国电厂应用的一项全新技术,该系统可实现全元素分析。检测系统具有检测速度快、数据准确、自动化程度高、避免人为因素影响、减少劳动强度等特点,给电厂用煤的验收化验、分类存放以及指导锅炉燃烧调整,实时提供基础数据信息。

### (3)太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术

THz-TDS 能够降低环境背景的辐射干扰,灵敏度和信噪比较高。其谱线与煤质指标存在较高的对应关系,光谱物理性质主要受煤变质程度和灰分的影响,煤中游离体水在 THz-TDS 谱中出现明显的特征峰。

太赫兹光子能量被煤有机大分子快速吸收形成 THz-TDS 吸收光谱,利用相干测量获得电场相位,不需要利用 Kramers-Kronig 方程求解相位角,减少了计算量和运算复杂度。但 THz-TDS 技术检测对煤样的制备要求较高,当煤样粉末颗粒与稀释材料的粒径较大,煤样压片中存在较大的空气空隙,会对煤样本身的太赫兹光谱产生干扰<sup>[4]</sup>。

目前众多学者研究发现,时域太赫兹光谱能够有效地反映煤碳信息,但其在煤质、煤分子结构研究中的应用并不广泛,主要原因是光谱设备成本比 NIRS、LIBS 等光谱技术高,且对煤样制备要求较高,不能满足煤炭企业在线生产检测需求,但其相对其他光谱检测优势是受背景干扰较小,检测精度高。THz-TDS 光谱能够检测煤中碳含量、水分、挥发分、灰分,分辨煤质的微小差异,是精确鉴定煤炭品质和种类的方法。

## 1.2 煤分子结构分析

煤分子结构分析主要研究煤中芳香结构为主的环状化合物以及以链状结构为主的化合物。光谱分析研究煤分子结构主要的方法包括: X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、红外吸收光谱(infrared spectra analysis, IS)、拉曼(Raman)光谱、核磁共振谱(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)、顺磁共振谱(electron paramagnetic resonance, EPR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)等,以下主要介绍常用的几种方法。

### (1)X 射线衍射(XRD)

XRD 是最早用于研究煤结构的光谱分析方法,能够有效研究不同变质程度原煤的超分子结构,谱线的宽度反映煤结构的有序程度,衍射图谱的小角反射强度取决于煤的变质程度。通过光谱分析可获芳香簇结构排列、大小、键长及原子分布微晶结构等信息。描述煤微晶结构基本参数要通过微晶层片平均的堆砌厚度  $L_c$ 、芳香层片的直径  $L_a$  ( $L_b$ )、单层之间距离  $d_{002}$  及芳核有效的堆砌芳香片数  $M_c$  来表征。

国内外使用 XRD 研究煤分子结构已有近 50 年的应用历史,仪器设备和光谱分析方法对比其他光谱分析方法成熟度高,对提取的光谱信息有明确的实际意义并与之一一对映。此外煤逐级解离抽提物 XRD 比原煤,信噪比低,分辨率高。原煤的光谱特征可获得煤分子的芳香微晶结构参数、芳香结构参数、化学键特征和原子分布等结构信息。煤和煤灰的 XRD 光谱峰强度还能够大致判断矿物质类别及含量的差异,煤灰 XRD 谱线 Ca, Mg 和 Al 的某些矿物有较高的关系。高温 X 射线衍射(HTXRD)能够直接测量不同温度下的煤,可研究煤热转化(焦碳化等)中的结构和矿物质变化规律。

### (2)X 射线光电子能谱(XPS)

XPS 根据不同元素及价态光电子结合能大小的差异,得到煤表面元素(除 H、He 以外)化学形态,以及煤中一些桥键、侧链和含氧官能团种类和数量,且能够准确分析低温、热解、氧化等状态下的煤样<sup>[5]</sup>。

XPS 可以直接检测煤样薄外层(2~5 nm)的有机官能团,并对其含量进行定量分析。目前,煤中碳、氧、硫和氮等元素的分析方法较为成熟,其优点是煤样不需要特殊处理,耗时少。但针对不同元素的检测通常会选择不同的前处理以排除其他元素和非测量官能团的影响。与 XPS 获得煤结构信息较为相似的光谱分析方法是 X 射线吸收近边结构谱(X-ray absorption near edge structure, XANES),XANES 侧重煤中元素赋存形态的研究。

### (3)红外光谱(IS)

红外光谱具有技术成熟,光谱数据有集成的处理软件等优点,最高效的煤结构研究方法是傅里叶变换红外光谱分析(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)。FTIR 通过测量煤样的干涉图谱,对其进行傅里叶变换得到,FTIR 是继 XRD 后应用于煤结构研究的光谱分析方法,能够获得煤中非晶组成等 XRD 无法提供的信息,是煤结构研究必须的光谱分析手段。

煤在红外区域出现分子振动光谱,其吸收峰的位置和强度取决于分子中各基团的振动形式和相邻基团的影响。原煤光谱曲线的特征峰有明确的官能团与其相对应,能够获取煤中大量官能团的信息,主要有五类官能团,分别是羟基、脂肪结构、芳香结构、含氧官能团及杂原子结构;通过红外光谱峰拟合结果,可以定量计算煤结构的芳碳率、富氢程度、芳构化、脱氧指数、富脂链演化等参数。

### (4)拉曼(Raman)光谱

Raman 光谱根据拉曼散射效应散射光谱获得煤结构信息,对碳结构有序性敏感性高。煤的拉曼光谱主要利用一级模和二级模的参数特征,如模 D 峰和 G 峰的半峰宽、位置及两个特征峰的强度比等,能够表征煤的微晶结构,反映煤级参数特征。

目前在煤结构研究应用较为广泛,光谱信息表征较为明确的是一阶拉曼光谱,现已经进行了拉曼谱带(位置,宽度,强度,面积比,峰距)与煤样的某些特征(例如,最高变质温度、热处理温度、变形压力等)相关研究,并且获取了拉曼拟合参数与镜质体反射率的关系,但拉曼光谱的位置和宽度并不依赖于散射几何形状,而决于散射构型和晶粒取向。对于

拟合拉曼谱的数目, 研究发现当拟合线的参数改变时, 拟合过程导致参数值并不唯一。根据允许更改参数的顺序, 结果收敛得到不同的值, 因此还需要发现更适合的函数拟合模型去拟合拉曼散射谱。

### (5) 核磁共振谱(NMR)

NMR 是研究原子核对射频辐射的吸收, 主要应用于煤的液化产物和固体煤样的分析, 能够提供化学位移、耦合常数和各种核的信号强度比。随着科技发展已产生 H-NMR, C-NMR, 魔角旋转(MAS)、固体核磁交叉极化(CP)、强功率质子去耦合(HPPD)、边带压制技术(TOSS)、偶极相移(DD)、固体二维谱多脉冲序列和液体二维谱等技术。

煤结构研究中通常采用多种核磁共振技术联用, 其中应用最多的是 C-NMR 和 H-NMR, 能够从不同角度提供煤中碳、氢原子分布、芳香度、缩合芳环结构等结构信息<sup>[6]</sup>。现受到煤结构的复杂性以及固体核磁技术的限制, 煤的谱图分辨率有限, 通过分峰拟合可以得到 12 个煤大分子结构参数, 通常以百分比的形式表示, 其中芳香桥碳率是确定煤大分子结构的重要参数。

## 1.3 煤的元素分析

煤中元素种类众多, 主要分为常量元素和微量元素, 分析元素的种类、赋存形态、含量, 有助于推测分析煤结构。煤中含有 Pb, Ag 和 Ar 等重金属、硫、氮、磷等元素, 在自然氧化与利用中形成大量有毒有害物质释放到环境中, 通过迁移富集等方式影响生态环境, 煤元素分析对煤工业生产工、生态环境保护有重要意义。

除化学分析方法外, 大部分物质中元素的测定方法几乎均通过光谱分析方法实现, 不仅仅是煤中元素的测定。测定煤中元素的主要光谱分析方法包括 X 射线荧光光谱(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)、电感耦合等离子体原子发射谱(electron-coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)、原子吸收光谱(atomic absorption spectroscopy, AAS)等。

### (1) X 射线荧光光谱(XRF)

XRF 能够激发煤不同元素的 X 射线, 其波长或能量与被激发元素的原子序数成正比, 特定条件下谱线强度与被激发元素的含量呈正相关。XRF 适用于定量分析煤中的砷(As)、钡(Ba)、钴(Co)、锰(Mn)、镍(Ni)、铅(Pb)、锌(Zn)、铬(Cr)等十多种元素<sup>[7]</sup>。

相比其他测量方法, XRF 仪器操作便捷, 测试成本低, 数据处理简单, 但检测元素的种类较少。为检测煤中元素赋存形态、价态与 X 射线精细结构谱(XAFS)、XANES、XPS 等联用。

### (2) 电感耦合等离子体原子发射谱(ICP-AES)

ICP-AES 在氩气放电高温等离子体激发光条件下, 提高了检测元素的激发率和检出限, 其精确度高、系统误差小、干扰水平较低、线性分析范围较宽、一条标准曲线可分析煤中从痕量到浓度较大的各种元素。同时 ICP-AES 与电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)联用, 对煤中的元素进行定量分析。具有速度快、选择性高、灵敏度高、检测限低、多元素同时检测的优

点, 两种方法可以测定多达 40 多种元素。但这两种方法仪器价格高, 对外界信号敏感, 测试需要保证参数稳定<sup>[10]</sup>。

### (3) 原子吸收光谱(AAS)

AAS 要求液态煤样, 煤中的元素经激发产生不同的原子吸收光谱。AAS 因其激发状态不同主要包括: 火焰原子吸收光谱(FAAS)测定铜(Cu)、锌(Zn); 石墨炉原子吸收光谱(GFAAS); 氢化物原子吸收光谱(HGAAS)测定砷(As)、硒(Se); 冷原子吸收光谱(GVAAS)测定汞(Ag)。AAS 的仪器比较成熟, 成本较低, 操作简单, 但其分析物必须为液态, 因此煤样的前处理较复杂<sup>[7]</sup>。

综上三种分析在煤结构的研究中都是不可或缺部分, 但值得注意的是以上光谱分析方法从不同角度分析煤结构, 部分方法如 XRD 不仅可以分析煤分子结构同时也可以获得煤中元素的信息, 众多研究联用多种方法, 获得更全面、详细的信息。

## 2 光谱分析在煤分子结构相关研究中的进展及光谱特征

以煤结构研究中最常用的光谱分析方法, 傅里叶变换红外光谱(FTIR)、Raman 光谱分析、核磁共振谱(NMR)进行综述, 阐明其在煤结构研究中的发展历史, 得出关键研究结果及其意义。

### 2.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

20 世纪 40 年初红外光谱技术就被应用于煤结构的研究, 由于红外吸收强烈且成分复杂, 普通的红外光谱仪受到限制。20 世纪 70 年代 FTIR 技术产生, 极大地提高了仪器能量、灵敏度和扫描速度, 并且随着计算机科技水平的提升, 配对产生相应的数据处理软件, 使 FTIR 能够更快速高效地研究煤, 为深入了解煤结构及其在加工利用过程中的各种变化提供了条件。

Painter、Solomon、Bassilakis、Fredericks 等学者在 20 世纪末对原煤结构的 FTIR 谱进行了详细的研究, 得出煤 FTIR 的特征峰及与之匹配的官能团, 但光谱频率的匹配存在较大的争议, 尤其是对含碳氢键的芳香族和脂肪烃以及羟基的特征频率争议较大<sup>[8-11]</sup>。直至 21 世纪初期, 经过国内外 Ibarra、Geng、Chen 等大量专家学对不同程度的煤的 FTIR 进行研究, 目前已经得出普遍认同的官能团频率<sup>[12-14]</sup>。

漫反射傅里叶变换(DRIFT)、衰减全反射(ATR)和光声(PAS)方法被用于获得煤的红外光谱。Sobkowiak、Glover 等利用 DRIFT 研究了煤热解产物及其在煤热解过程中的变化, 但其要求较薄的光学煤片和高度分散分布的样本, 在测量时极易出现问题, 现已被其他方法取代<sup>[15-16]</sup>。ATR 对煤样的制备要求较低, 其唯一条件是煤样需与反射晶体有光学接触, 避免了煤粒径和煤样承载材料对光谱的影响, 能够产生高质量、宽粒径范围的煤样光谱<sup>[17]</sup>。Wu 等通过普通 FTIR 光谱研究了煤热变质过程中的结构演化, 其中对 FTIR 光谱进行了反褶积运算获得了各种结构参数, 这些结构参数表征了煤的芳香性, 脂肪族氢含量, 脂肪族侧链等, 这些参数与煤的特性之间具有良好的线性关系<sup>[18]</sup>。Song 等利用 FTIR 检测

了低阶煤的化学结构,并通过曲线拟合法将其分为四个特征波段,其研究发现煤化学结构对气体产物的热解行为和分布有较大影响<sup>[19]</sup>。Orrego-Ruiz 等,利用 FTIR 光谱研究了五种煤的结构参数,建立了结构参数与煤样碳含量的相关性,从而确定了脂肪族氢和芳香族氢的含量,芳香性和煤阶也可以通过结构参数确定<sup>[20]</sup>。

红外光谱波数为 650~1 333  $\text{cm}^{-1}$  区域为指纹区,单键伸缩振动、多原子分子弯曲振动、骨架振动等导致众多吸收带,相互重叠,使带谱归属判别困难,只有少部分基团可以区分。波数为 1 333~4 000  $\text{cm}^{-1}$  区域为官能团吸收频率区,此区域内的吸收带反映了某些特定官能团的存在。能够确定的煤红外光谱吸收峰主要有四种:700~900  $\text{cm}^{-1}$  的芳香烃结构特征峰,该区域各单键的伸缩振动与键变形振动相互耦合,图谱复杂;1 000~1 800  $\text{cm}^{-1}$  的含氧、氮、硫等杂原子官能团特征峰,同时还包括芳环的伸缩振动,以及变形振动等,官能团较多可以分出 10 多个特征峰;2 800~3 000  $\text{cm}^{-1}$  表征脂肪族结构特征峰,对 C—H 面内对称和反对称伸缩振动有强烈反映,3 000~3 600  $\text{cm}^{-1}$  的羟基结构特征峰,Painter 等研究发现煤结构中包含 6 类氢键,但六类烃基及其形成的氢键不一定同时存在于同一种煤中<sup>[8]</sup>。通过红外光谱分峰拟合结果,可以定量计算煤结构的芳碳率、富氢程度、芳构化、脱氧指数、富脂链演化等参数。

目前,FTIR 在煤结构研究中的应用较为成熟,从单纯的原煤及其提取物的 FTIR 研究转向研究煤在不同过程中特征变化,如煤的低温氧化、热解等。得出了煤中不同官能团对煤在不同反应中的影响,尤其是煤官能团对煤氧化动力学的影响<sup>[21-23]</sup>。

## 2.2 拉曼(Raman)光谱分析

20 世纪中后期,拉曼光谱在检测方解石、黄铁矿、白云石等无机矿物中表现出良好的特征,但用于表征煤炭中无机矿物的报道较少,Green 等在 20 世纪 80 年代指出,拉曼光谱能够识别煤中的矿物<sup>[24]</sup>。20 世纪 70 年代,Tuinstra、Friedel 等研究了无定形碳的拉曼光谱特征,为碳质化合物(包括煤)的微观结构研究开辟了广阔前景<sup>[25-26]</sup>。

Tuinstra 和 Koenig 以及 Friedel 和 Carlson 发表了第一篇煤的拉曼光谱特征论文,并报告了 1 575~1 620 和 1 355~1 380  $\text{cm}^{-1}$  区域的两个宽带,称为 G 谱带和 D 谱带,但对引起谱带归属与石墨结构还是芳香族产生了争议<sup>[25-26]</sup>。期间众多学者对此展开了一系列研究,Johnson、Thomas 等发表了两篇关于拉曼光谱的煤和沥青焦炭表征的论文。该研究发现,随着热处理温度的升高(在 240  $\text{cm}^{-1}$  500  $^{\circ}\text{C}$  和  $L_a=2\sim 240$   $\text{cm}^{-1}$  至 1 900  $^{\circ}\text{C}$  和  $L_a=7$  nm),不同等级煤的焦炭的 D 谱带宽度减小<sup>[27-28]</sup>。Kister 和 Dou 得到了与其矛盾的结果并指出,不同种的 G 和 D 带强度,D 带位置,强度和宽度不同。但没有提供有关实验条件的信息,并且无法解释结果<sup>[29]</sup>。Quirico 等概述了用于确定煤阶的拉曼光谱技术的进展和存在的问题<sup>[30]</sup>。直至 21 世纪初期,Ferrari 和 Robertson 研究发现煤的一阶拉曼光谱由两个与无序石墨相似的突出特征所控制:G 谱带,是由于拉曼允许石墨板平面中碳环的  $E_{2g}$  振动以及 D 波段,分析认为仅在石墨烯平面的断边界处

允许使用  $A_{1g}$  呼吸模式,随着晶体无序性的增加,即随着微晶尺寸的减小,D 波段变得更强<sup>[31]</sup>。Nestler 等研究了 11 种煤,煤级从低到高(VoR% 从 1.5 到 60 不等),这项研究的主要目的是通过与各种无烟煤和次烟煤的拉曼光谱进行比较来表征化石组织,并建立其与煤化程度相关关系<sup>[32]</sup>。Marques 等研究了高变质煤和石墨,发现 G 波段的半峰全宽(FWHM)可以区分高变质煤和石墨,但是不能区分不同等级的煤;并指出 G 带的 FWHM 与 RoV% 之间其值的负相关,即石墨特性随着 G 带变窄而增加<sup>[33]</sup>。

煤样一阶拉曼光谱的 G 峰存在于含有芳香烃和链烃的分子中,它是由包含  $sp^2$  碳原子对的面内键伸缩振动产生的,通常在 1 500~1 630  $\text{cm}^{-1}$  范围。在 1 355  $\text{cm}^{-1}$  附近的 D 峰是由碳六角环呼吸振动模式产生的。煤中的脂肪类  $sp^3$  杂化单键和含氧官能团  $sp^3$  单键位于 1 000~1 500  $\text{cm}^{-1}$  之间,这个区域在芳香烃或石墨 D 峰的范围,三者趋向形成一个宽的光谱特征谱带。

现在已经发现拉曼谱带(位置,宽度,强度,面积比,峰距)与煤样的某些特征(例如,最高变质温度、热处理温度、变形压力等)关系,并且研究了拉曼拟合参数与镜质体反射率的关系,但拉曼光谱峰位置和宽度并不依赖于散射几何形状,而取决于散射构型和晶粒取向。对于拟合拉曼谱峰的数目,研究发现当拟合线的参数变化时,拟合过程导致参数值并不唯一。根据允许更改参数的顺序,结果收敛得到不同的值,因此还需要发现更适合的函数拟合模型去拟合拉曼谱<sup>[34-37]</sup>。

## 2.3 核磁共振谱(NMR)

利用 NMR 检测煤中碳结构参数是在 19 世纪 70 年代魔角旋转(MAS)、固体核磁交叉极化(CP)、强功率质子去耦合(HPPD)、边带压制技术(TOSS)、偶极相移(DD)等技术的开发,加强了 NMR 对碳核检测的信号,使 C-NMR 在煤结构的研究中得到广泛应用<sup>[38]</sup>。

Michael、Solum 等用 C-NMR 技术研究发现煤中的不同碳分子结构的共振存在重叠现象,并利用  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 和 DD 技术区分质子化碳及非质子化碳,得到煤中详细的碳结构参数和芳香度<sup>[39-40]</sup>。Stacey 等利用 CP, MAS 和 DD 技术获得煤中碳骨架参数,但 C-NMR 对碳定量不准确,尤其是不同类型碳的定量比较<sup>[41]</sup>。20 世纪初,大量学者利用固体 NMR 谱分峰拟合定量分析煤中不同类型的碳及碳结构参数,但核 Overhauser 效应的存在降低了碳结构参数的精度,芳香度测量值比实际偏低,而煤大分结构的研究不能忽略核 Overhauser 效应<sup>[42]</sup>。

NMR 对氢检测的灵敏性较高,能够测量固体和液体煤样中不同类型氢的分布。Francioso、Xiong 等利用多脉冲和魔角旋转核磁共振技术(CRAMPS)分析了煤中的芳氢,与 CP/MAS 技术结合可得出芳碳比<sup>[43-44]</sup>。Suggate 等研究了煤类型和煤级对煤碳核磁共振谱的影响<sup>[45]</sup>。Liu 等使用 H-NMR 和 C-NMR 研究不同变质程度煤的碳骨架特征和氢化芳香环特征,及不同官能团之间的关系<sup>[46]</sup>。Zhao 等应用 NMR 在低温条件下测得煤的孔隙分布特征(PSD),研究结果表明 NMR 低温法可以从孔体积和信号强度之间的线性关

系以及熔点和孔径之间的关系直接获得 PSD<sup>[47]</sup>。Okushita 等用固体 NMR 谱研究了煤中氮原子的结构, 确定了氮含量百分比, 但并没有明确煤中含氮官能团所对应的谱带<sup>[48]</sup>。

当前多种核磁共振谱技术的开发使其能够获得煤不同分子结构信息, <sup>13</sup>C-NMR 已经能够确定谱峰与相应官能团及其元素组成, <sup>13</sup>C CP/MAS NMR 方法确定煤中甲基碳和非质子化碳的含量。NMR 方法适用于分析复杂的煤结构, 对煤提取物的前处理有明确的萃取剂和溶剂能够降低对 NMR 谱的扰动, 是较适合研究煤结构的方法之一。

### 3 总结与展望

光谱分析方法研究煤结构已成为煤化工领域使用的常规方法, 光谱分析方法有助于煤的无损快速检测, 可为不同环境条件下煤物理化学性质的变化提供有效的检测手段。学者们对煤结构及其在不同状态下的变化进行了一定的研究, 但依然存在不足: ①目前研究并没有彻底解决煤结构特征及性质变化的问题; ②缺乏对煤结构光谱特征信息共性的总结; ③未能形成煤中官能团和元素的不同光谱信息数据库; ④存在光谱特征峰与煤结构信息不对等的问题, 即在某波长存在特征峰但无法与煤中官能团匹配, 或煤官能团受元素组成、键能等多波长产生响应的问题。现阶段对原煤自然状态下结构的研究已经不足以满足煤应用产生的问题, 单一的光谱分析方不能全面分析煤结构特征, 且对影响煤结构光谱特征变化因素的研究较少, 尤其是煤样的前处理和煤在萃取等过程中, 前处理液和萃取剂对煤光谱特征的影响。煤结构作为煤及其相关研究的基础, 对煤矿安全、煤化工生产等有重要

意义, 今后可考虑从以下几个方面进行研究:

#### (1) 光谱分析与其他方法的联用

不同的光谱分析方法对煤结构研究提供的信息不同, 单一的光谱分析方法不能全面表达煤结构特征, 且煤的光谱分析方法大多是对煤结构的定性研究, 其主要针对煤中的官能团、化学键、元素化合物等归属类型的研究, 对其数目的定量分析和煤表面结构、孔结构的研究较少。光谱分析与其他方法联用以综合描述煤结构, 如高分辨率透射电镜(HR-TEM)、扫描轨道显微镜(STM)、质谱(MS)等方法与光谱分析方法的联用, 定性、定量全面分析的煤结构特征。

#### (2) 多种条件下煤结构及光谱特征研究

煤结构影响煤的物理化学性质, 现阶段应利用光谱分析方法研究煤在多种条件下的结构特征及性质变化, 解决煤在实际应用中的问题。如对煤进行氧化、氢化、热解、燃烧、低温、液化、汽化等处理, 利用光谱学方法对反应过程中煤结构的变化和产物特征进行分析, 有助于推测母体煤的结构, 了解煤的性质, 控制煤物理化学过程变化中的产物, 获取煤的精细化学产品, 推动煤化学的发展。

#### (3) 建立煤光谱分析特征信息库

网络大数据背景下, 应建立煤光谱分析特征信息库及可视化数据查询平台, 提取煤光谱特征共性, 总结特征峰归属, 集成区域煤结构及相应光谱信息。实现多条件模拟假设, 模拟分析不同煤阶的不同光谱特征, 演示和探索煤结构在不同条件下的动态变化, 以及煤结构随煤化程度的演化。同时, 利用人工智能、云计算方法实现煤各类光谱数据的处理分析, 增强光谱数据信息挖掘, 提升数据有效性和应用性。

### References

- [1] ZENG Qiang, LI Gen-sheng, DONG Jing-xuan, et al(曾强, 李根生, 董敬宣, 等). Mining Safety & Environmental Protection(矿业安全与环保), 2017, 44(1): 106.
- [2] Wang Yingchun, Xue Yongbing, Wang Xiaoxiao. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2017, 39(16): 1.
- [3] Li Kejiang, Khanna Rita, Zhang Jianliang, et al. Energy & Fuels, 2015, 29: 7178.
- [4] WANG Xin, ZHAO Duan, HU Ke-xiang, et al(王昕, 赵端, 胡克想, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2018, 43(4): 1146.
- [5] YANG Yan-cheng, TAO Xiu-xiang, XU Ning, et al(杨彦成, 陶秀祥, 许宁, 等). Coal Technology(煤炭技术), 2015, 34(9): 308.
- [6] CHEN Li-shi, WANG Lan-lan, PAN Tie-ying, et al(陈丽诗, 王岚岚, 潘铁英, 等). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2017, 45(10): 1153.
- [7] YANG Liu, DONG Xue-ying, MENG Dong-yang(杨柳, 董雪莹, 孟东阳). China Mining Magazine(中国矿业), 2014, 23(14): 293.
- [8] Painter P C, Snyder R W, Starsinic M, et al. Applied Spectroscopy, 1981, 35: 475.
- [9] Solomon P R, Garangelo R M. Fuel, 1982, 61: 663.
- [10] Bassilakis R, Carangelo R M, Wójtcowicz M A. Fuel, 2001, 80(12): 1765.
- [11] Fredericks P M. Coal Science and Technology, 1987, 41(2): 327.
- [12] Ibarra J V, Munoz E, Moliner R. Organic Geochemistry, 1996, 24(6): 725.
- [13] Geng W, Nakajima T, Takanashi H, et al. Fuel, 2009, 88(1): 139.
- [14] Chen Yanyan, Mastalerz M, Schimmelmann A. International Journal of Coal Geology, 2012, 104: 22.
- [15] Sobkowiak M, Painter P A. Energy and Fuels, 1995, 9: 359.
- [16] Glover G, Walt T J, Glasser D, et al. Fuel, 1995, 74: 1216.
- [17] Thomasson J, Coin C, Kahraman H, et al. Fuel, 2000, 79: 685.
- [18] Wu D, Liu G, Sun R, et al. Energy Fuels, 2013, 27(58): 23.

- [19] Song H, Liu G, Zhang J, et al. *Fuel Process Technol.*, 2017, 156: 454.
- [20] Orrego-Ruiz J A, Cabanzo R, Mejía-Ospino E. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 85(3-4): 307.
- [21] Behera D, Nandi B K, Bhattacharya S. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2020, (2015): 1.
- [22] Zhu Hongqing, Zhao Hongru, Wei Hongyi, et al. *Combustion and Flame*, 2020, 216: 354.
- [23] Jing Zhenhua, Rodrigues S, Strounina E, et al. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 201: 1.
- [24] Green P D, Johnson C A, Thomas K M. *Fuel*, 1983, 62: 1013.
- [25] Tuinstra F, Koenig J L, *Chem J. Phys.*, 1970, 53: 1129.
- [26] Friedel R A, Carlson G L. *Fuel*, 1971, 51: 194.
- [27] Johnson C A, Patrick J W, Thomas K M. *Fuel*, 1986, 65: 1284.
- [28] Johnson C A, Thomas K M. *Fuel*, 1987, 66: 17.
- [29] Kister J, Dou H. *Fuel Process Technology*, 1986, 12: 19.
- [30] Quirico E, Rouzaud J N, Bonal L, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, 61(10): 2368.
- [31] Ferrari A C, Robertson J. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095.
- [32] Nestler K, Dietrich D, Witke K, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2003, 661-662: 357.
- [33] Marques M, Suarez-Ruiz I, Flores D, et al. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 77: 377.
- [34] Hinrichs R, Brown M T, Vasconcellos M A Z, et al. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 136: 52.
- [35] Potgieter-Vermaak S, Maledi N, Wagner N, et al. *Journal of Raman spectroscopy*, 2009, 42(2): 123.
- [36] Xiang Jun, Liu Jiawei, Xu Jun, et al. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37: 3053.
- [37] Machovič V, Havelcová M, Sykorová I, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 246: 1.
- [38] Hu Jianzhi, Solum M S, Taylor C M V, et al. *Energy & Fuels*, 2001, 15(1): 14.
- [39] Michael A W, Ronald J P. *Trends in Analytical Chemistry*, 1984, 3(6): 144.
- [40] Solum M S, Sarofim A F, Pugmire R J, et al. *Energy & Fuels*, 2001, 15(4): 961.
- [41] Stacey M A, Kanmi M, Gordon J K, et al. *Energy & Fuels*, 2012, 26(7): 4405.
- [42] Zhang R C, Mroue K H, Ramamoorthy A. *Journal of Magnetic Resonance*, 2016, 266: 59.
- [43] Francioso O, Ciavatta C, Montecchio D, et al. *Bioresource Technology*, 2003, 88(3): 189.
- [44] Xiong Jincheng, Maciel G E. *Energy & Fuels*, 2002, 16(3): 791.
- [45] Suggate R P, Dickinson W W. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 57(1): 1.
- [46] Liu Jiaxun, Luo Lei, Ma Junfang, et al. *Energy & Fuels*, 2016, 30(8): 6321.
- [47] Zhao Yixin, Sun Yingfeng, Liu Shimin, et al. *Fuel*, 2017, 190: 359.
- [48] Okushita K, Hata Y, Sugimoto Y, et al. *Energy & Fuels*, 2019, 33(10): 1.

## Development and Progress of Spectral Analysis in Coal Structure Research

LI Xue-ping<sup>1, 2, 3</sup>, ZENG Qiang<sup>1, 2, 3\*</sup>

1. College of Resource and Environmental Sciences, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

2. Institute of Arid Ecology and Environment, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

3. Key Laboratory of Oasis Ecology, Ministry of Education, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

**Abstract** Coal structure is the microscopic foundation of various coal-related research, and spectral analysis is widely used as an important method of coal structure research. Its progress in coal structure research is significant to the popularization, application and development of spectral analysis methods. The study of coal structure using spectroscopic analysis methods has become a routine method used in the coal chemical industry. Spectral analysis methods can quickly and non-destructively detect the molecular structure of coal and provide effective detection methods for changes in coal physical and chemical properties under different environmental conditions. This article introduces spectroscopic analysis methods from three aspects of coal quality, macromolecular structure, and elements in coal. It mainly reviews FTIR, Raman spectroscopy, and NMR. Its development history in the study of coal structure, the key research results obtained from its application and its significance. Synthesizing the various spectroscopic analysis methods and application status in coal structure research at home and abroad, it is found that the current research has not completely solved the problem of coal structure characteristics and property changes, lacks a summary of the common characteristics of coal structure spectral characteristics, and failed to form functional groups in coal. Unlike the database of different spectral information of elements, there is a problem that the characteristic spectral peaks and coal structure information are not equal. That is, there are characteristic peaks at a certain wavelength but cannot match the functional groups

in coal, or the functional groups of coal are caused by element composition, bond energy, etc. to multiple wavelengths. Respond to the question. At this stage, the research on the structure of raw coal in its natural state is no longer sufficient to meet the problems caused by coal application. A single spectrum analysis method cannot fully analyze the coal structure characteristics, and there are few studies on the factors affecting the change of the coal structure spectrum characteristics, especially coal samples. In the future, the study of spectroscopic analysis in coal structure can start from the following aspects; the combination of spectroscopy and other methods to comprehensively describe the structure of coal, such as chemical methods, HRTEM, STM, MS and other methods are combined to analyze coal structure characteristics qualitatively and quantitatively; coal structure and spectral characteristics under various conditions. At this stage, spectral analysis methods should be used to study coal's structural characteristics and property changes under various conditions. Solve the problems of coal in practical application. Such as oxidation, hydrogenation, pyrolysis, combustion, low temperature, liquefaction, vaporization and other treatments of coal, the analysis of process changes and product characteristics. It helps to speculate on the structure of the maternal coal, understand the nature of the coal, control the product of coal physical chemical process, and obtain fine chemicals of coal. In addition establish a coal spectroscopy analysis feature information database, and a visual data query platforms in the background of network big data. Implementing multi-condition simulation assumptions, demonstration and exploring coal structure dynamic changes under different conditions. By uses artificial intelligence and cloud computation to realize the processing and analysis of various spectral data of coal. Enhance the mining of spectral data information to improve the validity and applicability.

**Keywords** Spectral analysis; Coal structure; Coal quality analysis; Element analysis

(Received Dec. 4, 2020; accepted Mar. 19, 2021)

\* Corresponding author