



您可能感兴趣的文章、专题：

盘点《煤炭学报》2020 年热点论文

《煤炭学报》2021 年第 1 期

“新锐科学家”专题

“深部岩体力学与开采理论”专题

“煤加工与洁净化工技术”专题

“黄河流域矿区生态保护与可持续发展”专题

“煤矿热动力灾害防控技术与装备”专题

“煤矿快速智能掘进理论与技术”专题

“煤系天然气聚集理论与勘探开发技术”专题

“低品质煤浮选过程强化”专题

高阳炼焦煤碳、氧结构研究与光谱学表征

葛涛^{1,2}, WANG Meng², 李芬¹, 闵凡飞¹, 张明旭¹

(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, Texas Houston 77204)

摘要:通过对山西高阳炼焦煤煤质分析及¹³C交叉极化/魔角旋转-核磁共振(¹³C CP/MAS-NMR)、傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)的联合解析,获取煤中芳香结构、脂肪结构、羟基基团、含氧官能团结构特征,以及芳碳率、芳氢率、芳核平均结构尺寸(X_b)等煤结构单元基本参数。研究表明,高阳炼焦煤中芳碳率为0.73~0.77,芳核平均结构尺寸 X_b 为0.43。苯环五取代、苯环四取代和苯环三取代是高阳煤中主要的芳香烃结构,占比分别为41.42%,30.65%和19.82%。亚甲基是高阳煤中最主要的脂肪烃结构,占比达到41.85%,甲基和次甲基含量分别为29.86%,28.29%,说明煤中含有较多的烷基侧链和环状脂肪烃。羰基和酚羟基是煤中最主要的含氧官能团,与芳环上 π 电子形成的羟基 π 氢键占煤中羟基结构的73.20%。在芳香烃碳原子个数为118的高阳炼焦煤分子模型中,脂肪烃碳原子个数为25~32,其中,甲基碳、亚甲基碳、次甲基碳、羰基和羧基的个数分别为7~8,9~11,6~8,5。氧原子个数为7,其中,羰基和酚羟基为6个,醚氧键和有机硫中的硫或者亚砷结构共用1个氧原子。构建高阳炼焦煤精准大分子模型需要更多的碳、氧原子个数,因此,必须对煤中硫、氮等杂原子结构做进一步的分析。

关键词:碳、氧结构;炼焦煤;光谱学;¹³C交叉极化/魔角旋转-核磁共振;傅里叶红外光谱;X射线光电子能谱

中图分类号:TQ530

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2021)03-1024-08

Study and spectroscopy characterization of carbon & oxygen structures of Gaoyang coking coal

GE Tao^{1,2}, WANG Meng², LI Fen¹, MIN Fanfei¹, ZHANG Mingxu¹

(1. School 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 77204, USA)

Abstract: Coal structure is an important research content of coal chemical industry. Carbon is the backbone of the coal structure. Oxygen is the most abundant heteroatom in coal. The studies on the structure of carbon and oxygen are of great significance to build macromolecular models, acknowledge the structural characteristics and reaction characteristics and then improve the comprehensive utilization level of coking coal. The basic parameters of coal structural units, such as aromatic structure, fatty structure, hydroxyl group, oxygen-containing functional group structure, aromatic car-

收稿日期:2019-12-08 修回日期:2020-01-20 责任编辑:黄小雨 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2019.1693

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(2008085ME144);高校优秀青年骨干人才国外访问研修基金资助项目(gxgwf2019013);中国博士后科学基金资助项目(2014M561809)

作者简介:葛涛(1980—),男,安徽涡阳人,副教授,博士。Tel:0554-6631812, E-mail: getao2007@163.com

引用格式:葛涛, WANG Meng, 李芬, 等. 高阳炼焦煤碳、氧结构研究与光谱学表征[J]. 煤炭学报, 2021, 46(3): 1024-1031.

GE Tao, WANG Meng, LI Fen, et al. Study and spectroscopy characterization of carbon & oxygen structures of Gaoyang coking coal[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(3): 1024-1031.



移动阅读

bon ratio, aromatic hydrogen ratio and average structure size of aromatic nucleus in the Shanxi Gaoyang coking coal are obtained by investigating proximate, ultimate, ^{13}C Cross Polarization/Magic Angle Rotation-Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C CP/MAS-NMR), Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The results show that the aromatic carbon ratio of the Gaoyang coking coal is 0.73–0.77 and is 0.43. Phenyl ring penta-substituted, benzene ring tetra-substituted and benzene ring tri-substituted are the main aromatic hydrocarbon structures in the Gaoyang coal, accounting for 41.42%, 30.65% and 19.82% respectively. Methylene is the main aliphatic hydrocarbon structure in the Gaoyang coal, accounting for 41.85%, the methyl and methine content is 29.86% and 28.29%, respectively, which demonstrate that coal contains more alkyl side chains and cyclic aliphatic hydrocarbons. Carbonyl and phenolic hydroxyl groups are the most important oxygen-containing functional groups in coal. Hydrogen π bonding with π electrons on the aromatic ring accounts for 73.20% of the hydroxyl structure in coal. There are 118 aromatic carbon atoms and 25–32 aliphatic carbon atoms in the Gaoyang coking coal molecular model. Among them, the number of methyl carbons, methylene carbons, methine carbos, carbonyl groups and carboxyl groups are 7–8, 9–11, 6–8, and 5 respectively. At the same time, there are seven oxygen atoms, which be made up of six carbonyl groups and the phenolic hydroxyl groups, the last oxygen atom is divided with thioether, sulfone and sulfoxide. Further investigation should be made on the heteroatom structures of sulfur and nitrogen in coal and comprise more carbon atoms and oxygen atoms to build a precise macromolecular model of the Gaoyang coking coal.

Key words: carbon & oxygen structures; coking coal; spectroscopy; ^{13}C CP/MAS-NMR; FTIR; XPS

煤作为一种组成极其复杂的大分子物质体系,其结构决定其反应性及综合利用的途径,因此,煤化学结构模型的研究有助于在分子水平上研究煤的反应路径和机理^[1]。碳是煤结构单元的骨架,是煤中有机的主要组成元素,煤中碳质量分数一般在 70% 以上。氧是煤中最丰富的杂原子,对煤的亲水性、表面电性、表面作用具有很大影响^[2]。碳、氧结构是煤化学和煤化工的重要研究内容。李霞等分别利用红外光谱和拉曼光谱对低中煤级煤结构演化进行了表征,获知煤结构演化特征与第 1,2 次煤化作用发生的跃变密切相关^[3–4]。刘钦甫等对中高煤阶煤结构的红外光谱学特征进行了研究,认为在此煤化阶段煤中芳香烃类物质增多^[5]。相建华、石开仪、马汝嘉等先后构建了山西、内蒙古、辽宁、陕西等地的无烟煤及长焰煤大分子结构模型,并探讨了其形成机制^[6–8]。

炼焦煤是冶金、铸造及化工等部门的重要原料,煤的焦化是煤炭综合利用的重要途径。中国焦炭产量居世界第 1 位,因此,炼焦煤是最受关注的煤炭资源之一。炼焦煤占中国查明煤炭资源储量的 27% 左右,其中约有 1/2 的肥煤、瘦煤为高硫煤,1/3 的焦煤

为高硫、高灰煤^[9]。但是,对高硫炼焦煤中碳氧结构的认知还不够深入,大分子结构模型鲜有报道。

^{13}C 交叉极化/魔角旋转-核磁共振(^{13}C CP/MAS NMR)、X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶红外光谱(FTIR)等光谱学仪器对煤表面化学特性均具有高度识别能力,能够实现在对煤样不造成破坏的条件下,直接获取煤中碳结构参数,被广泛应用于煤结构的研究中^[10–14]。笔者针对山西高阳炼焦煤,通过 ^{13}C CP/MAS NMR、XPS 和 FTIR 的联合表征和比较研究,获取煤中碳结构和氧结构精准参数,为构建炼焦煤大分子结构模型提供依据。

1 实 验

1.1 煤质分析

采集山西高阳炼焦煤,按照 GB/T474—2008 制样,取 200 目样品密封保存。利用 HD-GF500 全自动工业分析仪测定煤中水分、灰分、挥发分。通过 Multi EA 4000 元素分析仪和 SDS 601 定硫仪分别测定煤中 C、H、N 和 S 质量分数,根据元素分析数据计算碳氢、碳氧原子比。煤质分析结果见表 1。

表 1 煤质分析
Table 1 Coal quality analysis

工业分析/%			元素分析/%					原子比	
M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	H/C	O/C
1.60	12.13	34.67	84.78	5.30	5.52	1.29	3.11	0.75	0.05

1.2 FTIR

FTIR 测试设备是 IR-Tracer100 傅里叶变换红外光谱仪,KBr 为载体,煤样和载体以 1 : 100 的比例进行混合研磨,在压片机上压制成 0.1 ~ 1.0 mm 的薄片,测试范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹,分辨率为 16 cm⁻¹,扫描次数累加到 32 次。

1.3 XPS

利用 ESCALAB 250Xi 型 X-光电子能谱仪进行 XPS 测试,Mg/Al Kα 双阳极非单色化 X 射线源,离子枪能量为 100 ~ 4 000 eV,X 射线单色器选择分析区域为 30 ~ 400 μm,步长 5 μm。能量分辨率优于 0.8 eV。

1.4 ¹³C CP/MAS-NMR

¹³C CP/MAS-NMR 测试在 JNM-ECZ600R 核磁共振谱仪上完成,CP/MAS 固体双共振探头,3.2 mm ZrO₂ 转子,MAS 转速为 (12 ± 0.03) kHz,扫描累加 1 100 次,脉宽为 0.1 μs,脉冲延迟时间为 3 s。

选择 Peakfit V4 软件对 FTIR 和¹³C CP/MAS-NMR 图谱进行拟合,XPS 图谱拟合软件是 XPS Peak4.1。

2 结果与讨论

2.1 煤结构的¹³C CP/MAS-NMR 解析

高阳炼焦煤的¹³C CP/MAS-NMR 拟合谱如图 1 所示,拟合优度 R² 为 0.998,拟合效果良好。主要由化学位移为 0 ~ 90×10⁻⁶ 和 100×10⁻⁶ ~ 160×10⁻⁶ 的两个峰群组成,分别表征煤中的脂肪碳和芳香碳结构^[15]。根据拟合特征峰的化学位移和面积获取的碳结构及其质量分数见表 2。

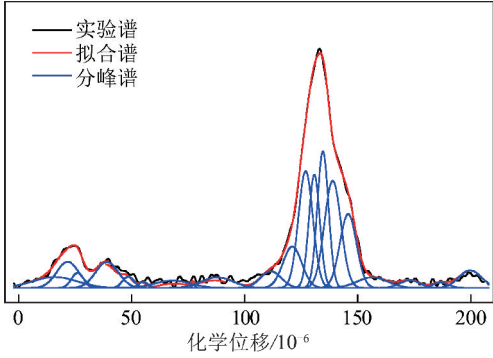


图1 高阳炼焦煤¹³C CP/MAS-NMR 拟合图谱
Fig.1 ¹³C CP/MAS-NMR fitting spectrum of Gaogang coking coal

表2 煤中碳结构及其质量分数

Table 2 Content of carbon structure in coal		
化学位移/10 ⁻⁶	官能团结构	质量分数
15	R—CH ₃	0.04
21	Ar—CH ₃	0.02
33,43	—CH ₂ —,—CH,C	0.09
50	O—CH ₃ ,O—CH ₂ —	0.01
62,71	O—CH	0.01
81	R—O—R	0.01
105,115,121,125	Ar—H	0.26
129,133,139	Bridgehead(C—C),Ar—R	0.48
150	Ar—O	0.04
167,181	—COOH	0.01
194	—C=O	0.02

根据煤中不同碳结构及其质量分数,利用式(1)~(6)计算芳碳率等煤结构参数^[16-17],结果见表 3。

$$f_a + f_{al} = 1 \tag{1}$$

$$f_{al} = f_{al}^* + f_{al}^H + f_{al}^O \tag{2}$$

$$f_a = f_a^C + f_a' \tag{3}$$

$$f_a' = f_a^N + f_a^H \tag{4}$$

$$f_a^N = f_a^S + f_a^B + f_a^P \tag{5}$$

$$X_b = f_a^B / f_a' \tag{6}$$

式中 f_a 、 f_{al} 、 f_{al}^* 、 f_{al}^H 、 f_{al}^O 、 f_a^C 、 f_a' 、 f_a^H 、 f_a^N 、 f_a^S 、 f_a^B 、 f_a^P 分别表示芳碳率、脂碳率、甲基碳、亚甲基碳和次甲基碳、氧接脂碳、羧基碳和羰基碳、芳碳、质子化芳碳、非质子化芳碳、烷基取代芳碳、芳香桥碳、氧接芳碳; X_b 为芳核平均结构尺寸,为芳香化合物的桥碳与周碳的比值(桥碳比)。

f_{al}^H 为 0.14, f_a^N 为 0.48,分别占脂肪碳结构和芳香碳结构的 60% 以上。表明高阳炼焦煤中脂肪碳结构以亚甲基和次甲基为主,具有较多的脂肪侧链;而芳香碳结构主要以非质子化芳碳形式存在。芳核平均结构尺寸为 0.43,因此,煤中芳香结构以三环和四环缩合为主。

表3 高阳煤¹³C CP/MAS-NMR 结构参数
Table 3 ¹³C CP/MAS-NMR structural parameters of Gaoyang coal

f_a	f_{al}	f_{al}^*	f_{al}^H	f_{al}^O	f_a^C	f_a'	f_a^H	f_a^N	f_a^S	f_a^B	f_a^P	X_b
0.77	0.23	0.06	0.14	0.03	0.03	0.74	0.26	0.48	0.12	0.32	0.04	0.43

2.2 煤中碳氧结构的 FTIR 解析

2.2.1 芳香烃结构

700 ~ 900 cm^{-1} 是煤中芳香烃结构的 FTIR 吸收振动波数范围,苯环的取代方式决定了芳香烃结构的拟合峰归属最多为 6 个^[18]。高阳煤芳香烃结构拟合谱如图 2(a) 所示, R^2 为 0.998,根据特征峰波数和面

积分别解析峰结构归属及相对质量分数,结果见表 4。6 个特征峰分别归属于苯环二取代、三取代、四取代和五取代 4 种结构,其中,苯环五取代结构相对质量分数达到 41.42%,是煤中最主要的芳香结构,苯环四取代和三取代结构质量分数分别为 30.65%,19.82%,苯环二取代结构不足 10%。

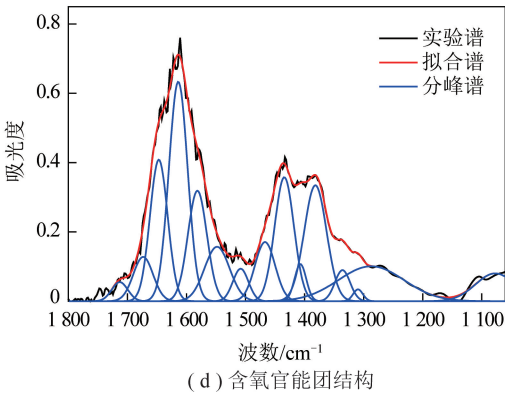
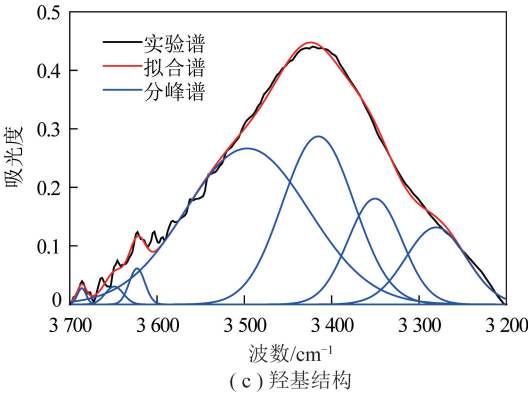
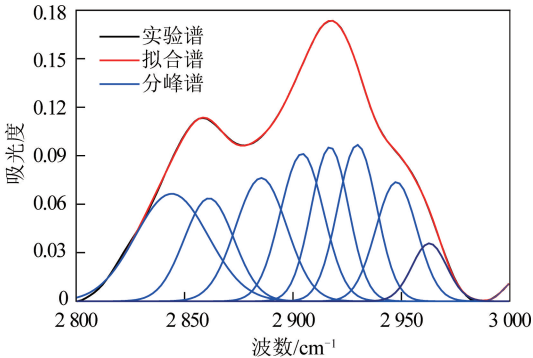
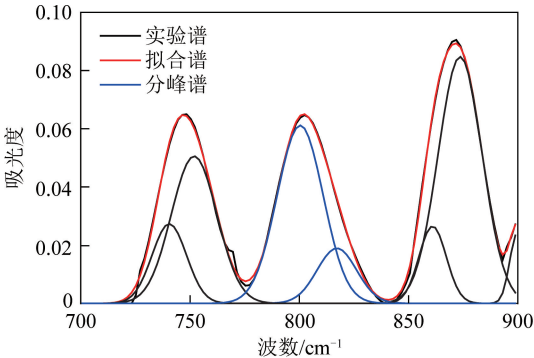


图 2 FTIR 拟合谱

Fig. 2 FTIR fitting spectrum

表 4 煤中芳香结构 FTIR 解析

Table 4 FTIR analysis for aromatic hydrocarbon structure in coal

峰波数/ cm^{-1}	峰面积	相对质量分数/%	化学结构
874	2.91	35.19	苯环五取代
861	0.51	6.23	苯环五取代
817	0.53	6.42	苯环四取代
800	2.00	24.23	苯环四取代
752	1.64	19.82	苯环三取代
740	0.67	8.11	苯环二取代

2.2.2 脂肪烃结构

2 800 ~ 3 000 cm^{-1} 是煤中脂肪烃结构的波数区间。脂肪烃结构拟合谱图如图 2(b) 所示, R^2 达到 0.999,拟合度很高,拟合峰归属及其相对质量分数见表 5。根据煤中脂氢的类型,脂肪结构的 FTIR 比较合理的拟合峰个数为 6 ~ 9^[19]。高阳煤脂肪烃的 9 个拟合峰分别归属于甲基、亚甲基和次甲基,其中,亚甲基是最主要的脂肪烃结构,占比为 41.85%,甲基、次

甲基占比分别为 29.86%,28.29%。可见,含有较多的烷基侧链和环状脂肪烃。

表 5 煤中脂肪烃结构 FTIR 解析

Table 5 FTIR analysis for aliphatic hydrocarbon structure in coal

峰波数/ cm^{-1}	峰面积	相对质量分数/%	化学结构
2 999	0.14	0.87	RCH_3
2 962	0.72	4.50	RCH_3
2 948	1.75	10.81	RCH_3
2 929	2.19	13.68	RCH_3
2 917	2.06	12.87	R_2CH_2
2 904	2.28	14.24	R_3CH
2 885	2.25	14.05	R_3CH
2 861	1.83	11.43	R_2CH_2
2 844	2.81	17.55	R_2CH_2

2.2.3 煤 FTIR 结构参数

在利用 FTIR 解析计算煤结构参数时,近似认为煤中只有芳香氢和脂肪氢两类氢原子存在。根据煤

中芳香烃和脂肪烃结构的 FTIR 解析结果及煤质分析数据计算高阳煤结构的芳氢率和芳碳率。

$$\frac{n(H_{ar})}{n(H)} = \frac{I(700 \sim 900\text{ cm}^{-1})}{I(700 \sim 900\text{ cm}^{-1}) + I(2\,800 \sim 3\,000\text{ cm}^{-1})} \tag{7}$$
$$f_{ar-F} = 1 - \frac{n(C_{al})}{n(C)} = 1 - \frac{n(H_{al})}{n(H)} \frac{n(H)}{n(C)} \bigg/ \frac{n(H_{al})}{n(C_{al})} \tag{8}$$

其中, $n(H_{ar})$ 为煤芳香结构的氢原子数; $n(H)$, $n(C)$ 分别为煤结构中的总氢原子数和总碳原子数; I 为波数区间内吸收峰面积; f_{ar-F} 为 FTIR 中煤的芳碳率; $n(C_{al})$, $n(H_{al})$ 分别表示煤中的脂肪碳原子数、脂肪结构中的氢原子数; $n(H_{al})/n(C_{al})$ 一般取经验值 1.8。计算获取高阳炼焦煤中芳氢率和芳碳率分别为 0.34 和 0.73。

2.2.4 羟基基团

羟基在 FTIR 中的吸收振动波数为 3 700 ~ 3 200 cm^{-1} 。FTIR 拟合谱图如图 2(c) 所示, R^2 为 0.996, 拟合度略低于芳香烃结构和脂肪烃结构, 主要是因为羟基的实验谱中出现了较多的振动峰。峰结构及相对质量分数表征结果见表 6。煤中羟基主要有 6 种, 在断裂、交联键时具有很强的活化效应, 主要存在于端基和侧链中, 因此, 羟基的 FTIR 拟合一般有 4 ~ 7 个峰^[20]。图 2(c) 共有 6 个拟合峰, 分别归属于游离羟基、羟基 π 氢键、羟基自缔合氢键、醚氧键与羟基形成的氢键四种结构。与芳环上 π 电子形成的羟基 π 氢键是高阳炼焦煤最主要的羟基结构, 占比为 73.20%。煤中游离羟基质量分数很少, 仅占 2.42%, 表明煤中脂链的环化与官能团有强烈的缩合作用, 减弱了游离羟基的伸缩振动。高阳煤中羟基自缔合氢键、醚氧键与羟基形成的氢键质量分数较高, 占羟基总量的 24.38%, 氢键是煤缔合模型的重要标志, 因此, 煤中缔合结构以多聚体形式为主。

表 6 煤中羟基基团 FTIR 解析

Table 6 FTIR analysis for hydroxyl groups in coal

峰波数/ cm^{-1}	峰面积	相对质量分数/%	化学结构
3 686	0.35	0.33	游离羟基
3 649	0.81	0.77	游离羟基
3 623	1.38	1.32	游离羟基
3 497	47.00	45.00	OH $\cdots\pi$
3 415	29.45	28.20	OH $\cdots\pi$
3 350	14.02	13.42	OH $\cdots$ OH
3 281	11.44	10.96	OH $\cdots$ O

2.2.5 含氧官能团

1 800 ~ 1 000 cm^{-1} 是煤中除羟基以外(如羧基、羰基、醚氧键等)含氧官能团的红外波数范围。由于该范围还包括 C=S, Si—O—Si, Si—O—C 等杂原子以及—CH₂, —CH₃、芳核 C=C 等脂肪烃和芳香烃的吸收峰^[5]。因此含氧官能团是 FTIR 最复杂的拟合区间, 一般有 13 ~ 18 个拟合峰^[21]。而高阳煤在 1 030 ~ 1 020 cm^{-1} 区域出现了较强的硅伸缩振动吸收峰, 为了减少干扰将拟合区间调整为 1 800 ~ 1 060 cm^{-1} 。拟合谱图如图 2(d) 所示, 共有 15 个特征峰, 解析结果见表 7。 R^2 为 0.996, 拟合度与煤中羟基相当, 拟合效果理想。含氧官能团主要以共轭羰基和酚羟基的形式存在, 芳基醚和羧基含量较少。

表 7 煤中含氧官能团 FTIR 解析

Table 7 Oxygen containing functional groups in coal FTIR analytical

峰波数/ cm^{-1}	峰面积	相对质量分数/%	化学结构
1 712	1.87	1.37	羧基
1 673	5.36	3.92	羧基
1 647	15.29	11.18	共轭羰基
1 613	25.2	18.45	共轭羰基
1 581	12.82	9.38	芳核 C=C
1 548	8.34	6.10	芳核 C=C
1 508	3.08	2.25	芳核 C=C
1 467	7.32	5.35	—CH ₃ , —CH ₂
1 434	14.62	10.70	—CH ₃ , —CH ₂
1 407	2.64	1.93	—CH ₃ , —CH ₂
1 382	15.84	11.59	—CH ₃
1 336	2.88	2.11	酚羟基
1 309	0.70	0.51	酚羟基
1 287	14.01	10.25	酚羟基
1 077	6.71	4.91	芳基醚

2.3 煤中碳氧结构的 XPS 解析

2.3.1 碳结构

煤中碳谱的 XPS 拟合, 一般会出现芳碳、脂碳、酚碳/醚基和羧基 4 类拟合峰和表征结构^[22]。高阳煤 XPS 碳谱的拟合谱如图 3(a) 所示, 共有 3 个拟合峰, 电子结合能、化学结构及各种结构相对质量分数见表 8。

表 8 煤中碳结构 XPS 解析

Table 8 XPS analysis for carbon structure in coal

电子结合能/eV	化学结构	峰面积	相对质量分数/%
284.73	C—C	65 733.48	76.70
285.30	C—H	15 016.03	17.52
286.00	C—O	4 951.48	5.78

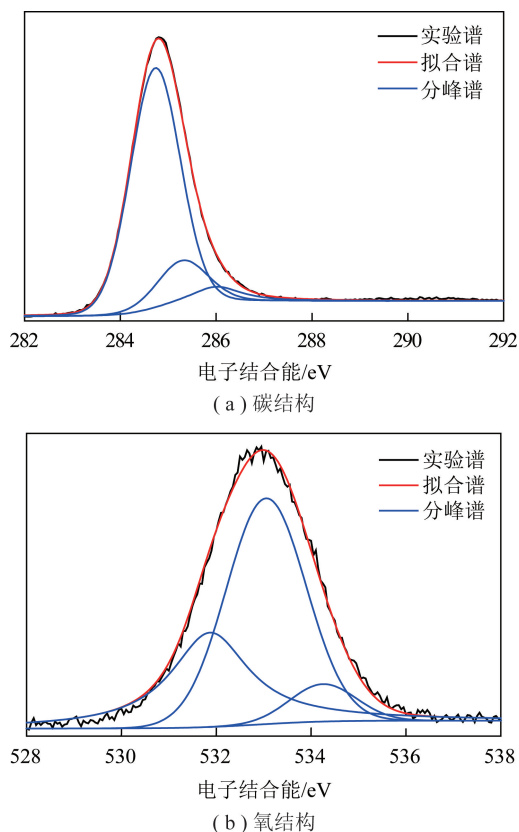


图3 碳结构和氧结构的XPS拟合图谱

Fig. 3 XPS fitting spectrum of carbon and oxygen structure

XPS 碳谱分析结果显示,芳构碳占比为76.70%,与 ^{13}C CP/MAS-NMR 芳碳率为0.77, FTIR 芳碳率为0.73的分析结果非常接近。醚碳/酚碳质量分数为5.78%,没有出现羧基的拟合特征峰,醚基和酚基等含氧官能团质量分数为5.78%,表明煤样被氧化程度不高。

2.3.2 氧结构

XPS 不能区分含氧结构中的醚基和羟基,碳氧单键可以认为是两种氧结构的总量。GRZYBEK T 等^[23]认为电子结合能为531.3和532.8 eV 分别是煤中碳氧双键和碳氧单键的吸收峰,周刚等^[24]则认为(531.3 $\pm$ 0.2), (532.8 $\pm$ 0.3)与(534.1 $\pm$ 0.4) eV 等3处吸收峰分别归属于羧基、碳氧单键和碳氧双键。

高阳煤XPS氧谱的拟合谱如图3(b)所示,532.90,531.80,534.10 eV 分别归属于碳氧单键、羰基和羧基的特征峰比较合理,表征结果见表9。高阳煤中主要以碳氧单键结构存在,530.00 eV 附近没有出现吸收峰,说明无机氧质量分数极少,煤样的氧化程度较低,与碳谱的解析结果一致。羰基和羧基XPS和FTIR分析结果中的比例分别为4.5:1和5.6:1,因此,煤中羰基是羧基个数的5倍左右。

2.4 高阳炼焦煤分子模型中的碳氧结构

2.4.1 芳香碳结构

高阳炼焦煤中碳质量分数为84.78%,芳香结构单元以3~5个缩合环数为主,芘、菲和蒽是中等煤化度烟煤基本单元核的主要结构环^[25]。根据高阳煤的 X_b 设计分子模型中芳香结构单元及个数见表10,分子模型中芳香烃碳原子个数为118。 f_a^c 和 f_a^o 分别为0.74和0.03,因此,羰基碳和羧基碳之和为5个。

表9 煤中氧结构XPS解析

Table 9 XPS analysis for oxygen structure in coal

电子结合能/eV	化学结构	峰面积	相对质量分数/%
531.80	C=O	13 650.95	35.25
532.90	C—O	22 028.80	56.90
534.10	O=C—O	3 040.67	7.85

表10 高阳炼焦煤分子模型中芳香结构单元

Table 10 Aromatic structural unit in coal molecular structure model

芳香结构单元类型	个数	芳香结构单元类型	个数
	1		2
	4		1

2.4.2 脂肪碳结构

煤中脂肪结构以烷基侧链、环烷烃和氢化芳烃的形式存在,侧链长度随煤化程度的增加而迅速减小。根据芳碳率的计算结果,分子模型中脂肪烃碳原子个数为22~27。其中,甲基碳、亚甲基碳、次甲基碳的个数分别为7~8,9~11,6~8。高阳煤氢碳原子个数比为0.75,因此,分子模型中的氢原子数为109~113。

2.4.3 氧原子结构

根据煤质分析结果及分子模型碳原子数计算氧原子个数为7,高阳炼焦煤中硫质量分数达到3.11%,属于高硫煤。煤中硫主要有无机硫、硫醇、硫醚、噻吩、砒、亚砒等结构,烟煤中有机硫质量分数较高,考虑煤中砒或者亚砒可能会占用氧原子,因此分子模型中羰基和酚羟基个数为6,醚氧键和有机硫共同占用1个氧原子比较合理。

3 结 论

(1) 高阳炼焦煤¹³C CP/MAS-NMR, FTIR, XPS 芳碳率的解析结果非常接近, 分别为 0.77, 0.73, 0.77。煤中 $f_{al}^s, f_{al}^H, f_{al}^O, f_a^C, f_a^H, f_a^S, f_a^B, f_a^P$ 和 X_b 分别为 0.06, 0.14, 0.03, 0.03, 0.26, 0.12, 0.32, 0.04 和 0.43。

(2) 高阳炼焦煤中的芳香烃结构以苯环五取代、苯环四取代和苯环三取代为主, 其中苯环五取代结构相对质量分数达到 41.42%。亚甲基是最主要的脂肪烃结构, 占比为 41.85%, 煤中含有较多的烷基侧链和环状脂肪烃。含氧结构主要以羰基和酚羟基的形式存在, 芳基醚和羧基质量分数较少。

(3) 芳香烃碳原子个数为 118 的煤分子模型中, 脂肪烃碳原子个数为 27~32, 其中, 甲基碳、亚甲基碳、次甲基碳、羰基和羧基的个数分别为 7~8, 9~11, 6~8, 5。氧原子个数为 7, 其中, 羰基和酚羟基为 6、醚氧键和有机硫中的砒或者亚砒结构共用 1 个氧原子。

(4) 高阳炼焦煤精准分子模型的构建需要有更多的碳氧原子组成, 从而准确地获取羰基、羟基、羧基、醚氧键等化学结构信息, 同时需要对硫、氮等杂原子结构做进一步的研究。

参考文献 (References):

- [1] 王凤, 李光跃, 李莹莹, 等. 煤化学结构模型研究进展及应用[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(1): 26-32.
WANG Feng, LI Guangyue, LI Yingying, et al. Application and research progress of coal chemical structure model[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 26-32.
- [2] QIN Zhihong. New advances in coal structure model[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, (28): 541-559.
- [3] 李霞, 曾凡桂, 王威, 等. 低中煤级煤结构演化的 FTIR 表征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(12): 2900-2908.
LI Xia, ZENG Fangui, WANG Wei, et al. FTIR characterization of structural evolution in low-middle rank coals[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(12): 2900-2908.
- [4] 李霞, 曾凡桂, 王威, 等. 低中煤级煤结构演化的拉曼光谱表征[J]. 煤炭学报, 2016, 41(9): 2298-2304.
LI Xia, ZENG Fangui, WANG Wei, et al. Raman characterization of structural evolution in the low-middle rank coals[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(9): 2298-2304.
- [5] 刘琬玥, 刘钦甫, 刘霖松, 等. 沁水盆地北部中高煤阶煤结构的 FTIR 特征研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(2): 181-187.
LIU Wanyue, LIU Qinpu, LIU Linsong, et al. Study on FTIR features of middle and high rank coal structure in north part of Qinshui Basin[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(2): 181-187.
- [6] 相建华, 曾凡桂, 李彬, 等. 成庄无烟煤大分子结构模型及其分

子模拟[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(4): 391-399.

- XIANG Jianhua, ZENG Fangui, LI Bin, et al. Construction of macro-molecular structural model of anthracite from Chengzhuang coal mine and its molecular simulation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(4): 391-399.
- [7] 石开仪, 陶秀祥, 李志, 等. 利用红外光谱构建抚顺煤大分子结构模型[J]. 高分子通报, 2013, (3): 61-66.
SHI Kaiyi, TAO Xiuxiang, LI Zhi, et al. Study of construction of Fushun coal macromolecule structural model by infrared spectroscopy[J]. Polymer Notification, 2013, (3): 61-66.
- [8] 马汝嘉, 张帅, 侯丹丹, 等. 陕西凤县高煤级煤分子结构模型的构建与结构优化[J]. 煤炭学报, 2019, 44(6): 1827-1835.
MA Rujia, ZHANG Shuai, HOU Dandan, et al. Model construction and optimization of molecule structure of high-rank coal in Feng County, Shaanxi Province[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(6): 1827-1835.
- [9] 唐跃刚, 贺鑫, 程爱国, 等. 中国煤中硫含量分布特征及其沉积控制[J]. 煤炭学报, 2015, 40(9): 1977-1988.
TANG Yuegang, HE Xin, CHENG Aiguo, et al. Occurrence and sedimentary control of sulfur in coals of China[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(9): 1977-1988.
- [10] DING Dianshi, LIU Guijian, FU Biao. Influence of carbon type on carbon isotopic composition of coal from the perspective of solid-state ¹³C NMR[J]. Fuel, 2019, 245(6): 174-180.
- [11] JING Zhenhua, RODRIGUES Sandra, STROUNINA Ekaterina, et al. Use of FTIR, XPS, NMR to characterize oxidative effects of NaClO on coal molecular structures[J]. International Journal of Coal Geology, 2019, 201(1): 1-13.
- [12] LEVI Gianluca, SENNECA Osvalda, CAUSA Mauro, et al. Probing the chemical nature of surface oxides during coal char oxidation by high-resolution XPS[J]. Carbon, 2015, 90(8): 181-196.
- [13] 赵云刚, 李美芬, 曾凡桂, 等. 伊敏褐煤不同化学组分结构特征的红外光谱研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(2): 546-553.
ZHAO Yungang, LI Meifen, ZENG Fangui, et al. FTIR study of structural characteristics of different chemical components from Yimin Lignite[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(2): 546-553.
- [14] JIANG Jingyu, YANG Weihua, CHENG Yuanping, et al. Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification[J]. Fuel, 2019, 239(3): 559-572.
- [15] 陈丽诗, 王岚岚, 潘铁英, 等. 固体核磁碳结构参数的修正及其在煤结构分析中的应用[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(10): 1153-1163.
CHEN Lishi, WANG Lanlan, PAN Tieying, et al. Calibration of solid state NMR carbon structural parameters and application in coal structure analysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(10): 1153-1163.
- [16] 刘鹏, 王岚岚, 张德祥. 先锋褐煤在水热处理过程中的结构演绎[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(2): 129-137.
LIU Peng, WANG Lanlan, ZHANG Dexiang. Structural evolution of Xianfeng lignite during hydrothermal treatment[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(2): 129-137.

- [17] 潘铁英,张玉兰,苏克曼. 波谱解析法[M]. 上海:华东理工大学出版社,2009.
- [18] 葛涛,马祥梅,张明旭. 新阳炼焦煤结构的 FTIR 和 XPS 谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析,2017,37(8):2146-2152.
GE Tao, MA Xiangmei, ZHANG Mingxu. XPS and FTIR spectroscopy characterization about the structure of coking coal in Xinyang[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(8): 2146-2152.
- [19] 安文博,王来贵,刘向峰,等. 基于 FTIR 和 XRD 法分析阜新长焰煤结构特征[J]. 高分子通报,2018,(3):67-74.
AN Wenbo, WANG Laigui, LIU Xiangfeng, et al. Analysis the structural characteristics of fuxin long flame coal based on FTIR and XRD Experiments[J]. Polymer Notification, 2018, (3): 67-74.
- [20] ZHANG Zheng, QIN Yong, ZHUANG Xinguo, et al. Poroperm characteristics of high-rank coals from Southern Qinshui Basin by mercury intrusion, SEM-EDS, nuclear magnetic resonance and relative permeability analysis[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 51: 116-128.
- [21] KRUSZEWSKI Lukasz, NARUSIS Fabianska, CIESIELCZUK Justyna, et al. First multi-tool exploration of a gas-condensate-pyrolysate system from the environment of burning coal mine heaps: An in situ FTIR and laboratory GC and XRD study based on Upper Silesian materials[J]. Science of The Total Environment, 2018, 640-641(11): 1044-1071.
- [22] LIU Fenrong, LI Wen, GUO Huiqing, et al. XPS study on the change of carbon-containing groups and sulfur transformation on coal surface[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(2): 81-84.
- [23] GRZYBEK Teresa, PIETRZAK Robert, WACHOWSKA Helena. X-ray photoelectron spectroscopy study of oxidized coals with different sulphur content[J]. Fuel Process Technol, 2002, (77): 1-7.
- [24] 周刚,徐翠翠,邱晗. 基于核磁-能谱实验的中变质烟煤煤尘低润湿性分析[J]. 化工进展, 2016, 35(10): 3441-3446.
ZHOU Gang, XU Cuicui, QIU Han. Analysis of the low wettability about the bituminous coal dust with medium metamorphic grade based on NMR and XPS experiment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(10): 3441-3446.
- [25] 魏帅,严国超,张志强,等. 晋城无烟煤的分子结构特征分析[J]. 煤炭学报, 2018, 43(2): 555-562.
WEI Shuai, YAN Guochao, ZHANG Zhiqiang, et al. Molecular structure analysis of Jincheng anthracite coal[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(2): 555-562.