

文章编号: 0253-2409(2014)02-0129-09

## 应用红外光谱研究脱灰对伊敏褐煤结构的影响

梁虎珍, 王传格, 曾凡桂, 李美芬, 相建华

(太原理工大学煤科学与技术教育部及山西省重点实验室 地球科学与工程系, 山西 太原 030024)

**摘要:** 对伊敏褐煤的原煤和脱灰煤进行了红外光谱分析, 并通过分段分峰拟合分析了脱灰前后伊敏煤结构的变化。结果表明, 脱灰处理对煤中有机结构会产生一定影响。对脂氢和羟基氢键有机结构影响较小, 脱灰后, 脂氢结构中  $\text{CH}_2$  不对称伸缩振动没有变化,  $\text{CH}$  伸缩振动明显减少, 而  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动和  $\text{CH}_3$  不对称伸缩振动略有增加; 羟基氢键结构中羟基 N 羟基、自缔合羟基氢键以及羟基  $\pi$  氢键的强度有所降低, 而环氢键和羟基醚氢键的吸收强度有所增加; 对芳香结构和含氧官能团的影响较大, 芳香结构由原煤中的苯环三取代占主导地位转变为脱灰煤中的苯环三和四取代; 含氧官能团中烷基醚和脂肪酸脱灰后吸收峰的强度明显减弱, 这是由于水解反应导致的, 而酚羟基和羧酸脱灰后吸收强度明显增强。

**关键词:** 原煤; 脱灰煤; 红外光谱谱图; 煤结构

中图分类号: TQ529 文献标识码: A

## Effect of demineralization on lignite structure from Yinmin coalfield by FT-IR investigation

LIANG Hu-zhen, WANG Chuan-ge, ZENG Fan-gui, LI Mei-fen, XIANG Jian-hua

(Key Laboratory of Coal Science & Technology, Ministry of Education & Shanxi Province, Department of Earth Science & Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The raw coal and demineralized coal obtained from Yimin lignite were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) with curve-fitting analysis to obtain the structure change information after demineralization. The results show that demineralization has little effect on aliphatic hydrogen and hydroxyl. The absorption intensity of  $\text{CH}_2$  asymmetric stretching vibration changed little, that of  $\text{CH}$  stretching vibration decreases, and that of  $\text{CH}_2$  symmetric stretching vibration and  $\text{CH}_3$  asymmetric stretching vibration increases. The absorption intensity of  $\text{OH}-\text{N}$ ,  $\text{OH}-\text{OH}$  and  $\text{OH}-\pi$  hydrogen bonds decreases and that of ring hydroxyl and  $\text{OH}-\text{O}$  intensity increases. Demineralization has great effect on aromatic structures and oxygen-containing groups. Aromatic structures change from three hydrogens per ring dominating to three and four hydrogens per ring dominates. The absorption intensity of alkyl ether and aliphatic carboxylic acids decreases significantly after demineralization, which may be caused by hydrolysis reaction. The absorption intensity of phenolic hydroxyl and carboxylic acids increases greatly after demineralization.

**Key words:** raw coal; demineralized coal; FT-IR; coal structure

煤在利用之前通常先对其进行脱灰处理, 一般采用盐酸和氢氟酸酸洗脱灰处理的方法<sup>[1,2]</sup>, 由于发生了酸性化学反应, 酸洗过程可能会改变煤的结构, 例如酯的水解和傅氏反应<sup>[3]</sup>。因此, 了解在脱灰过程中煤的结构是否发生了变化, 或是发生了什么反应, 对于后期的研究和利用是非常重要的。脱灰处理对煤结构有一定影响, Larsen 等<sup>[3]</sup>认为, 脱灰过程对煤结构的影响主要是无机物质的脱除和离子交换反应的发生, Alemany 等<sup>[4]</sup>通过  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图研究也得出, 脱灰过程能够脱除顺磁性物质。煤是由多种结构形式的有机物和不同种类的矿物质组成

的混合物<sup>[5]</sup>。煤中的有机物包括含氧官能团、脂肪类物质、芳香类物质, 这些有机物主要由碳、氢、氧、氮、硫等几种元素构成; 煤中的无机元素主要是硅、铝、镁、钙、铁等, 此外还有一些微量元素, 赋存在煤中黏土矿物和黄铁矿中, 以高岭石、蒙脱石、伊利石等形式存在, 有的还和煤中有机质结合, 形成有机盐。由此可知, 煤的组成很复杂而且不均一, 用传统的方法难以对其脱灰前后的结构变化作出测定。近年来, 很多学者将傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 法用于煤的结构分析<sup>[6,7]</sup>, 红外光谱成为研究煤结构参数的有效技术之一, 用于定量分析煤中官能团的

收稿日期: 2013-06-13; 修回日期: 2013-11-06。

基金项目: 国家自然科学基金(41302127, 41372165, 41072116, 41102092)。

联系作者: 曾凡桂, Tel: 0351-6010468, E-mail: zengfangui@tyut.edu.cn。

梁虎珍(1974-), 女, 山西介休人, 讲师, 硕士, 研究方向为煤地球化学专业。

含量<sup>[8-12]</sup>。Wang等<sup>[13]</sup>利用红外光谱分峰方法对树皮体的化学结构进行了深入研究;朱学栋等<sup>[14,15]</sup>利用红外光谱定量分析了煤中含氧官能、脂肪碳和芳香碳,认为羧基、羟基和其他含氧官能团的氧含量均随煤化程度的增加而减少,煤中官能团的氧含量是煤化程度的量度,并确定了煤中的芳香-CH和脂肪-CH含量,获得了中国煤的结构参数;张卫等<sup>[16]</sup>对中等变质程度煤中的羟基进行了红外光谱分析,得出中等变质程度煤中含有少量的自由羟基和环氢键;Geng等<sup>[17]</sup>利用红外光谱确定了煤中羧基的含量;Opaprakasit等<sup>[18]</sup>对酸处理煤的红外光谱研究表明,煤中可能存在类离子交联作用,而这种结合不稳定,酸处理容易破坏这种结合,还发现在酸处理煤中羧酸官能团的强度随着羧酸盐的消失而增强。Sugano等<sup>[2]</sup>也认为,低煤级煤中脱灰处理过程中阳离子的脱除导致吡啶抽提率的提高;作者前期<sup>[19]</sup>在对脱灰前后煤样进行腐殖酸提取的过程中,也发现脱灰后煤样的腐殖酸提取率,明显大于脱灰前煤样的提取率,可能是由于伊敏褐煤中金属离子和煤中官能团存在类离子交联作用或是金属- $\pi$ 作用,脱灰过程中随着金属离子的脱除,这种作用被破坏,腐殖酸和煤结构的结合变得不紧密,而容易被提取;Painter等<sup>[20]</sup>对酸处理煤的红外光谱分析也表明,原煤中的离子簇在酸洗过程中转变为酸性官能团。低煤阶褐煤,由于其结构单元较小,含有丰富的各种侧链及官能团结构,其中,有机质含量高,比如腐殖酸、抽提物等<sup>[21]</sup>。因此,实验选择对内蒙伊敏露天煤矿16<sub>下</sub>主采煤层煤样进行酸洗脱灰处理,并对原煤、脱灰煤进行红外光谱分析,了解伊敏原煤和脱灰煤的煤结构,并对其进行比较,了解脱灰过程是

否能破坏或是改变了煤的结构,为煤的再利用提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 煤样的采集

煤样采自内蒙古伊敏露天矿16<sub>下</sub>煤层,按《煤层煤样采取方法》(GB482—2008)采样。16<sub>下</sub>煤层总厚0.37~54.35 m,平均26.60 m,采样区的煤层大约厚30.00 m,采样部位在厚煤层的中部,距离煤层顶部大约15.00 m。煤层发育较稳定、埋藏较浅、厚度较大,是伊敏露天矿的主采煤层。将采集的煤样粉碎研磨至200目以下,在真空干燥箱中60℃的环境下干燥16 h,密封于聚乙烯塑料袋中备用。

### 1.2 煤样的脱灰处理

称取200目的煤样15 g,加入4.0~5.0 mL乙醇润湿煤样,先用5 mol/L HCl 80 mL,在60℃的恒温水浴中处理煤样1 h,离心分离滤掉HCl,在残留的煤样中加入40%的HF 80 mL,按上述方法重复处理煤样,最后再加入37%的浓HCl 80 mL,重复水浴操作。将酸处理的煤样过滤,用热的蒸馏水多次洗涤,将残留的煤样也就是脱灰煤在真空干燥箱中60℃的环境下干燥16 h,密封于聚乙烯塑料袋中备用。

### 1.3 煤样的测试

#### 1.3.1 煤样的工业分析和元素分析

煤样的工业分析和元素分析分别依据国标(GB/T212—2008)及(GB/T476—2008)测定,在中国科学院山西煤炭化学研究所完成。C、H、N、S含量为两次或三次平行样的平均值,O含量用差减法获得,测定结果见表1。

表1 伊敏煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of YM coal sample

Coal sample	Proximate analysis $w/\%$			Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$				
	$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{d}}$	$V_{\text{daf}}$	C	H	O*	N	S
Raw coal	6.94	13.23	43.41	75.67	4.76	18.25	1.05	0.27
Deminerallized coal	6.83	1.41	42.27	79.44	4.37	14.91	1.02	0.26

\*: by difference

#### 1.3.2 煤样的红外光谱分析

煤样的红外光谱实验在太原理工大学煤化所进行,实验采用德国BEUKER公司生产的VERTEX70红外光谱仪对原煤和脱灰煤样品进行测试。取溴化钾载体约100 mg,置于玛瑙研钵中,加入少许煤样(样品与载体的质量比为1:100)。混合样品充分磨细、混匀、装模,然后将模具置于压片机上抽真空加

压至90 000 N/cm<sup>2</sup>,受压5 min,把样品压制成0.1~1.0 mm厚的透明薄片。用样品架固定薄片,置于红外光谱仪的样品室中进行测试。仪器的分辨率设定为4.0 cm<sup>-1</sup>,累加扫描16次,得到红外光谱谱图。为了得到煤结构的吸收峰参数,进行了红外光谱谱图的分段分峰拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 伊敏煤脱灰前后的红外光谱分析

由于煤结构的复杂性和不均一性,难以用传统的方法对煤的结构进行确认和分析。傅里叶变换红外光谱可以确定煤结构性质并进行定量的分析,将计算机处理技术用于光谱分解,使红外光谱对煤的肩峰吸收、重叠峰的弱分辨、基线位置确定及光谱的差减等问题得到解决。图1为YM煤样脱灰前后以及差减(脱灰煤减去原煤)的红外光谱图,原煤中 $400 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 以及 $1000 \text{ cm}^{-1}$ 左右为灰分(黏土矿物、高岭土等)引起的吸收峰,脱灰煤中,此处的吸收峰强度显著降低,说明大量的矿物质被脱除,表1也表明,伊敏褐煤原煤中,灰分为13.23%,脱灰后降为1.41%,灰分脱除率为89%,说明酸洗脱灰处理脱除了大量的矿物质。

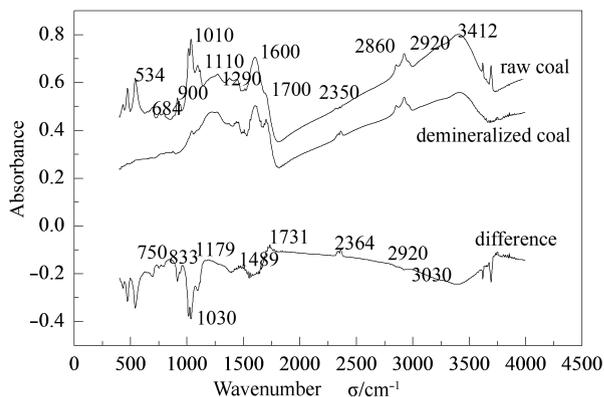


图1 样品的红外光谱图

Figure 1 FT-IR spectra of different sample

$1110$ 、 $1290$ 、 $1700 \text{ cm}^{-1}$ 左右处为醚氧、酚羟基、羧酸引起的吸收峰,脱矿物煤中的吸收峰强度显著增强,可能是由于和含氧官能团结合的金属离子大量脱除。表1也表明,脱灰后,煤结构中有机氧的含量减少,说明煤中含氧官能团可能和HCl反应生成羧酸等其他物质。Opaprakasit等<sup>[18]</sup>也认为,羧酸随着羧酸盐的消失,在酸处理煤样中的强度有所增加,并且认为主要是由于阳离子的脱除所导致。 $1600 \text{ cm}^{-1}$ 左右处有一个很强的吸收峰,对于这一处的归属存在争论,通常认为是芳香烃 $\text{C}=\text{C}$ 振动引起的吸收峰,也有学者认为可能归因于氢键化的羰基与芳香环 $\text{C}=\text{C}$ 双键吸收相重叠的结果,冯杰等<sup>[22]</sup>也认为是酚羟基的芳核震动引起的。 $3412$ 、 $3420 \text{ cm}^{-1}$ 处为羟基吸收峰, $2350 \text{ cm}^{-1}$ 处为羧基吸收峰,脱灰后,这些含氧官能团的吸收峰强度增强较大,Opaprakasit等<sup>[18,23]</sup>的研究表明,在低煤级煤中

无机元素主要与含氧官能团作用,并且以吸附或者是螯合的形态存在,这些形态的元素具有离子交换性质,是不稳定的,脱灰过程中容易被脱除,说明脱灰过程中,和含氧官能团结合的大部分无机元素也随之脱除了,导致此处含氧官能团的红外光谱强度有所增强,Larsen等<sup>[3]</sup>也认为,脱灰过程对煤结构的影响主要是无机物质的脱除和发生离子交换反应。 $750$ 、 $833 \text{ cm}^{-1}$ 处为芳香环中氢的吸收峰,这些峰的强度反应了芳香核缩聚的程度, $2860$ 、 $2920 \text{ cm}^{-1}$ 处呈现的是脂肪烃和环烷烃基团上氢的吸收峰,脱灰后,这些含氢基团强度均略有增强,但是明显小于含氧官能团的增加强度,可能是和含氢的芳香、脂肪类物质结合的无机元素离子较为紧密,在脱灰过程中不易被脱除。作者在对伊敏褐煤中无机-有机亲和性研究中得出<sup>[24]</sup>,脱灰前后,微量元素在煤中的赋存发生了较大的变化,主要和有机质结合的有机亲和性元素如Li、Ba、W脱除率为 $0.67 \sim 0.87$ ,并认为是由于这些元素和煤中的含氧官能团结合不紧密,在脱灰过程中发生离子交换反应,而被大量的脱除。由以上分析表明,煤的脱灰过程对煤结构的影响主要包括两部分:一部分是无机矿物质的脱除;另一部分可能是由于发生了离子交换作用,和含氧官能团、含氢基团等有机质结合不紧密的无机元素的脱除,也就是煤中的有机盐转变为有机酸,从而导致煤有机结构的破坏和改变。

### 2.2 伊敏煤脱灰前后的红外光谱分峰拟合

应用数据分析软件Origin 7.5对样品的红外光谱谱图进行分峰拟合,将整个谱图分成四个部分,分别为 $700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 的芳香结构、 $1000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 的含氧官能团、 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 的脂肪官能团、 $3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 的羟基官能团<sup>[21]</sup>。

#### 2.2.1 煤样脱灰前后芳香结构的红外光谱拟合

煤中的芳香结构在红外光谱图上见于 $700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ ,其中,有一些峰是灰分的存在所引起的,芳香结构的类型决定了该段谱峰解叠以 $6 \sim 8$ 个为宜,原煤和脱灰煤的谱峰拟合曲线见图2,分峰拟合参数见表2和表3。由谱峰的拟合参数可以看出,此阶段原煤有苯环的三种取代方式,脱灰煤有苯环的四种取代方式。在 $860 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 归属于苯环五取代即苯环上有一个氢原子,脱灰煤中此种取代方式占到16.16%,原煤中无此种取代方式; $810 \sim 860 \text{ cm}^{-1}$ 归属于苯环四取代,即苯环上有二个氢原子,原煤中此种取代方式占到9.80%,脱灰煤中此种取代方式占到35.30%; $750 \sim 810 \text{ cm}^{-1}$ 归属于

苯环三取代,即苯环上有三个氢原子,原煤中此种取代方式占到 66.83%,脱灰煤中此种取代方式占到 37.53%;720~750  $\text{cm}^{-1}$  归属于苯环二取代,即苯环上有四个氢原子,原煤中此种取代方式占到 23.37%,脱灰煤中此种取代方式占到 11.01%。由以上的数据得出,煤样在经过脱灰处理后,煤中的芳

香结构产生了变化,原煤中苯环三取代占主导地位,而脱灰煤中苯环三和四取代所占比例较多。苯环上的氢原子易被其他的原子和原子团所取代,说明在脱灰过程中,芳香烃可能发生了取代反应,产生结构变化。

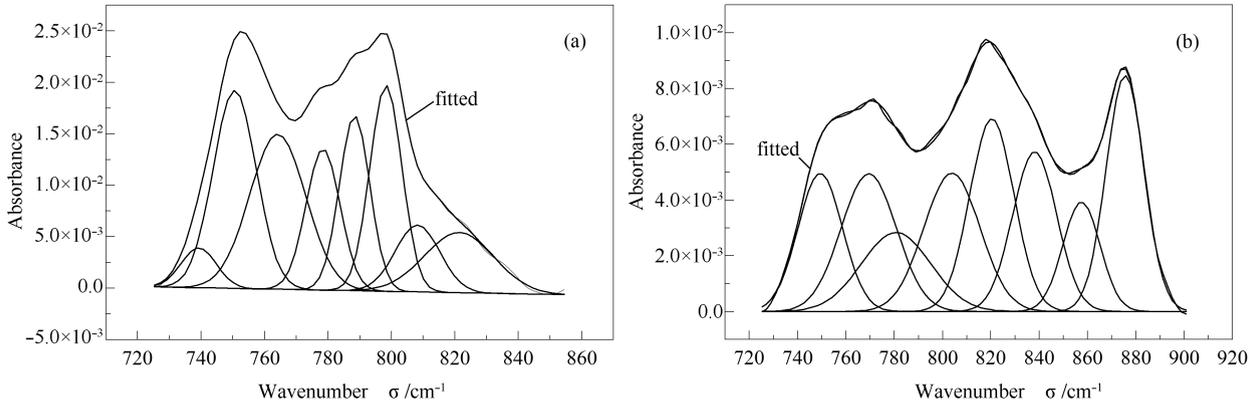


图2 原煤(a)与脱灰煤(b)的灰分和芳香结构红外光谱分峰拟合图

Figure 2 Curve-fitting FT-IR spectrum of ash and aromatic structure for raw coal (a) and demineralized coal (b)

表2 原煤的芳香结构红外光谱分峰拟合各吸收峰参数

Table 2 Parameters of FT-IR spectrum of aromatic structure for raw coal by curve-fitting

Peak #	Position $\sigma/\text{cm}^{-1}$	Assignment	Area percentage /%
1	739.25	2 adjacent H deformation	3.27
2	750.58	2 adjacent H deformation	20.10
3	764.14	3 adjacent H deformation	20.41
4	778.41	3 adjacent H deformation	11.33
5	788.37	3 adjacent H deformation	12.56
6	798.25	3 adjacent H deformation	15.54
7	808.19	3 adjacent H deformation	6.99
8	821.35	4 adjacent H deformation	9.80

表3 脱灰煤的芳香结构红外光谱分峰模拟各吸收峰参数

Table 3 Parameters of FT-IR spectrum of aromatic structure for demineralized coal for by curve-fitting

Peak #	Position $\sigma/\text{cm}^{-1}$	Assignment	Area percentage /%
1	749.35	2 adjacent H deformation	11.01
2	769.44	3 adjacent H deformation	13.70
3	780.73	3 adjacent H deformation	9.84
4	803.82	3 adjacent H deformation	13.99
5	820.37	4 adjacent H deformation	15.33
6	838.07	4 adjacent H deformation	12.65
7	857.41	4 adjacent H deformation	7.32
8	875.50	5 adjacent H deformation	16.16

### 2.2.2 煤样脱灰前后含氧官能团的红外光谱拟合

煤中含氧官能团在红外光谱谱图上见于在 1000~1800  $\text{cm}^{-1}$ ,含氧官能团的类型决定了该段谱峰解叠以 10~16 个为宜,原煤和脱灰煤的含氧官

能团谱峰拟合曲线见图3,分峰拟合参数见表4和表5。煤中含氧官能团主要包括四类:羧基、羰基、羟基和醚氧。

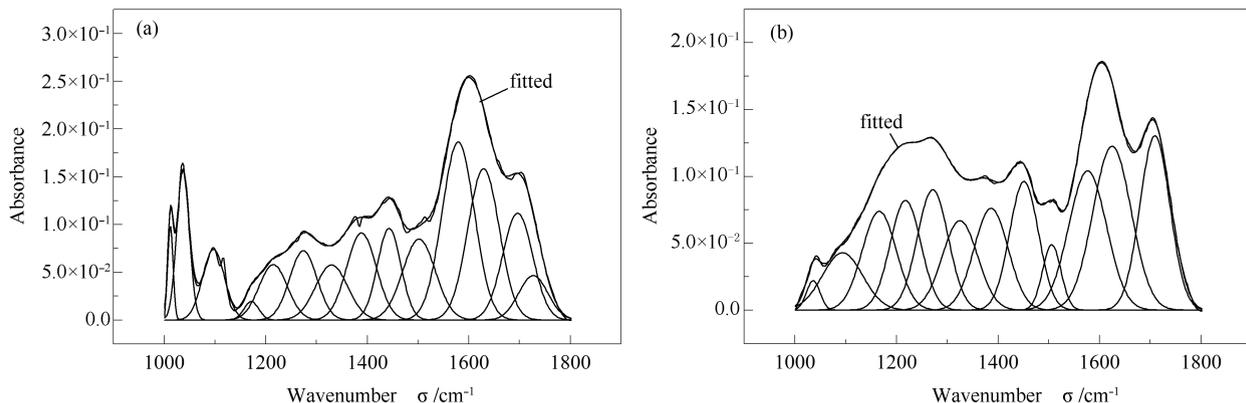


图 3 原煤(a)与脱灰煤(b)的含氧官能团红外光谱分峰拟合图

Figure 3 Curve-fitting FT-IR spectrum of oxygen-containing functional group for raw coal (a) and demineralized coal (b)

表 4 原煤含氧官能团红外光谱分峰模拟各吸收峰参数

Table 4 Parameters of FT-IR spectrum of oxygen-containing functional group for raw coal by curve-fitting

Peak #	Position $\sigma/\text{cm}^{-1}$	Assignment	Area percentage /%
1	1 011.90	ash	1.57
2	1 036.83	alkyl ethers	5.84
3	1 097.03	aryl ethers	4.88
4	1 171.67	C-O phenols	0.87
5	1 214.75	C-O phenols	4.95
6	1 273.98	C-O phenols	5.92
7	1 329.74	C-O phenols	5.59
8	1 388.55	CH <sub>3</sub> -Ar, R	8.14
9	1 442.97	CH <sub>3</sub> -, CH <sub>2</sub> -	6.73
10	1 501.95	aromatic C=C	8.33
11	1 579.11	aromatic C=C	18.08
12	1 629.02	conjugated C=O	14.94
13	1 696.20	carboxyl acids	10.10
14	1 727.04	aryl esters	4.08

表 5 脱灰煤含氧官能团红外光谱分峰模拟各吸收峰参数

Table 5 Parameters of FT-IR spectrum of oxygen-containing functional group for demineralized coal by curve-fitting

Peak #	Position $\sigma/\text{cm}^{-1}$	Assignment	Area percentage /%
1	1 035.90	alkyl ethers	0.96
2	1 093.73	aryl ethers	5.51
3	1 166.14	C-O phenols	8.09
4	1 217.94	C-O phenols	8.11
5	1 271.54	C-O phenols	8.96
6	1 325.08	C-O phenols	7.59
7	1 386.39	CH <sub>3</sub> -Ar, R	8.35
8	1 451.27	CH <sub>3</sub> -, CH <sub>2</sub> -	8.90
9	1 505.91	aromatic C=C	2.89
10	1 576.66	aromatic C=C	12.64
11	1 624.85	conjugated C=O	15.03
12	1 709.14	carboxyl acids	12.50
13	1 753.94	aryl esters	0.48

由谱峰的拟合参数可以看出, 1 011.90  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰归属于灰分, 脱灰后此峰消失, 说明脱灰过程

中大量的矿物质被脱除。1 040  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰归属于烷基醚,原煤中所占为 5.84%,脱灰煤中有所降低,为 0.96%,脱灰后吸收峰强度明显减弱,说明在酸性条件下,烷基醚可能发生反应,生成酚;1 100  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰归属于芳基醚,原煤占 4.88%,脱灰煤为 5.51%;1 170 ~ 1 330  $\text{cm}^{-1}$ 的峰归属于酚羟基的 C-O 的伸缩振动,原煤占 17.33%,脱灰煤为 32.75%,脱灰后,此处吸收峰强度明显增强,可能是由于脱灰过程中,和羟基等含氧官能团相结合的无机元素<sup>[25,26]</sup>大量被脱除所导致;1 380  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰主要归属于脂肪链末端  $\text{CH}_3$  的对称弯曲振动,原煤为 8.14%,脱灰煤为 8.35%;1 460  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰主要归属于  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  的不对称变形振动,原煤为 6.73%,脱灰煤为 8.90%;1 500、1 580  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰归属于芳烃的 C=C 振动,原煤为 26.41%,脱灰煤为 15.53%,脱灰后,强度减小;1 630  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰归属于共轭的 C=O 伸缩振动,原煤为 14.94%,脱灰煤为 15.03%,脱灰前后吸收峰的强度几乎没有变化。1 700  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰归属于羧酸的 C=O 伸缩振动,原煤为 10.10%,脱灰煤为 12.50%,脱灰后吸收峰强度和原煤相比增加了

24%。Geng 等<sup>[17]</sup>利用红外光谱分析了煤中羧基和芳香类物质,认为采用 HCl 处理褐煤会增加煤中羧酸的含量,一般不少于 10%,并认为羧酸含量的变化是由于  $\text{COO}^-$  基团在 HCl 的作用下,发生质子化作用的结果;Wijaya 等<sup>[27]</sup>研究发现碱和碱土金属主要以离子交换阳离子形式构成羧酸盐赋存于煤中,脱灰过程不仅仅是矿物质脱除的过程,而且也是这种离子交联作用破坏的过程,和羧酸结合的无机元素的脱除,也是羧酸盐转变为共价羧酸的过程<sup>[3]</sup>,所以认为脱灰过程中羧酸的产生,导致了此处吸收峰强度的增加。1 750  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰归属于脂肪羧酸的 C=O 伸缩振动,原煤为 4.08%,脱灰煤为 0.48%,此处脱灰后吸收峰的强度明显减弱,说明在脱灰过程中,脂肪羧酸可能发生了水解反应,生成醇或酚和羧酸<sup>[3]</sup>。

### 2.2.3 煤样脱灰前后脂肪类物质的红外光谱拟合

煤中脂肪类物质在红外光谱图上见于 2 800 ~ 3 000  $\text{cm}^{-1}$ ,脂氢的类型决定了该段谱峰解叠以 6 ~ 8 个为宜,原煤和脱灰煤的脂肪类物质谱峰拟合曲线见图 4,分峰拟合参数见表 6 和表 7。

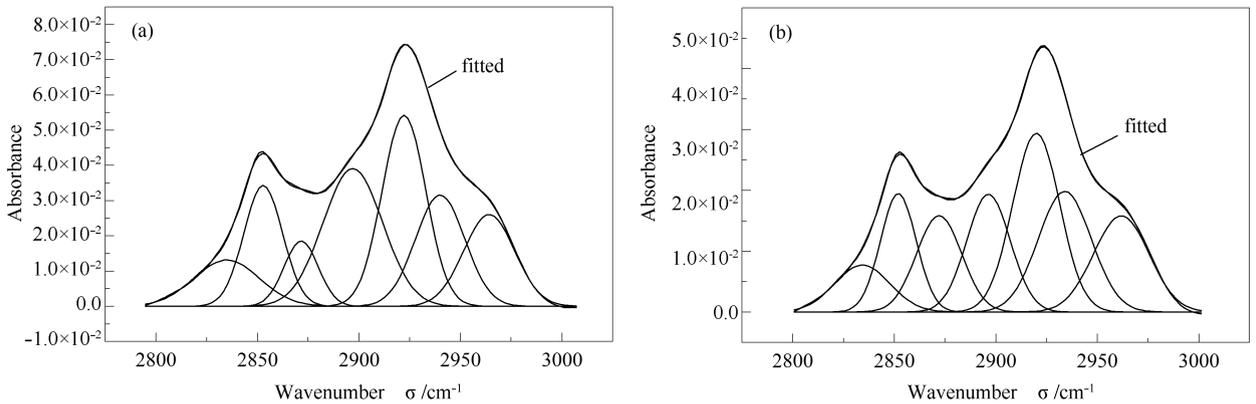


图 4 原煤 (a) 与脱灰煤 (b) 脂肪类物质红外光谱分峰模拟图

Figure 4 Curve-fitting FT-IR spectrum of aliphatic material for raw coal (a) and demineralized coal (b)

表 6 原煤脂肪类物质红外光谱分峰拟合各吸收峰参数

Table 6 Parameters of FT-IR spectrum of aliphatic for raw coal by curve-fitting

Peak #	Position $\sigma/\text{cm}^{-1}$	Assignment	Area percentage /%
1	2 834.85	sym. $\text{R}_2\text{CH}_2$	8.21
2	2 852.82	sym. $\text{R}_2\text{CH}_2$	12.79
3	2 871.49	sym. $\text{R}_2\text{CH}_2$	6.06
4	2 896.95	$-\text{R}_3\text{CH}$	22.45
5	2 922.13	asym. $\text{R}_2\text{CH}_2$	22.72
6	2 939.93	asym. $\text{RCH}_3$	15.00
7	2 964.12	asym. $\text{RCH}_3$	12.77

表7 脱灰煤脂肪类物质红外光谱分峰拟合各吸收峰参数

Table 7 Parameters of FT-IR spectrum of aliphatic for demineralized coal by curve-fitting

Peak #	Position $\sigma/\text{cm}^{-1}$	Assignment	Area percentage /%
1	2 834. 23	sym. $\text{R}_2\text{CH}_2$	7. 09
2	2 851. 99	sym. $\text{R}_2\text{CH}_2$	11. 65
3	2 872. 07	sym. $\text{R}_2\text{CH}_2$	11. 91
4	2 896. 36	$-\text{R}_3\text{CH}$	14. 18
5	2 919. 91	asym. $\text{R}_2\text{CH}_2$	22. 96
6	2 933. 94	asym. $\text{RCH}_3$	17. 64
7	2 961. 78	asym. $\text{RCH}_3$	14. 57

由图4可知,原煤和脱灰煤在此波段都有两个明显的峰,位于 $2\ 850$ 和 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 附近,分别归属于对称与不对称的 $\text{CH}_2$ 伸缩振动, $2\ 896\ \text{cm}^{-1}$ 附近归属于 $\text{CH}$ 伸缩振动吸收峰, $2\ 940$ 和 $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ 附近归属于不对称的 $\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰。原煤和脱灰煤的 $\text{CH}_2$ 对称伸缩振动所占比例分别为 $27.06\%$ 和 $30.65\%$ , $\text{CH}_2$ 不对称伸缩振动所占比例分别为 $22.72\%$ 和 $22.96\%$ , $\text{CH}$ 伸缩振动所占比例分别为 $22.45\%$ 和 $14.18\%$ , $\text{CH}_3$ 不对称伸缩振动所占比例分别为 $27.77\%$ 和 $32.21\%$ 。脱灰后, $\text{CH}_2$ 不对称伸缩振动所占比例几乎没有变化, $\text{CH}_2$ 对称伸缩振动和 $\text{CH}_3$ 不对称伸缩振动所占比例略有增加,增加幅度分别为 $13\%$ 和 $16\%$ 。 $\text{CH}$ 伸缩振动所占比例在脱灰后明显降低,降低幅度为 $37\%$ 。说明脱灰

过程对 $\text{CH}$ 伸缩振动的影响较大。

### 2.2.4 煤样脱灰前后羟基的红外光谱拟合

羟基是影响煤反应性的一个重要官能团,也是形成氢键的主要官能团,氢键是构成煤大分子结构的一种主要非共价键,根据相关文献的报道,可知羟基在煤中的存在形式主要有6种,分别为 $3\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 附近的羟基 $\text{N}$ 氢键、 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 附近的呈环状紧密缔合的羟基形成的环氢键、 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 附近的羟基醚氢键、 $3\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 附近的自缔合的羟基氢键、 $3\ 516\ \text{cm}^{-1}$ 附近的羟基 $\pi$ 氢键、 $3\ 611\ \text{cm}^{-1}$ 附近的自由羟基<sup>[22,28]</sup>。FT-IR谱图中 $3\ 000\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰主要归属于羟基的振动吸收峰。原煤和脱灰煤的羟基谱峰拟合曲线见图5,分峰拟合参数见表8和表9,该段谱峰解叠以 $4\sim 6$ 为宜。

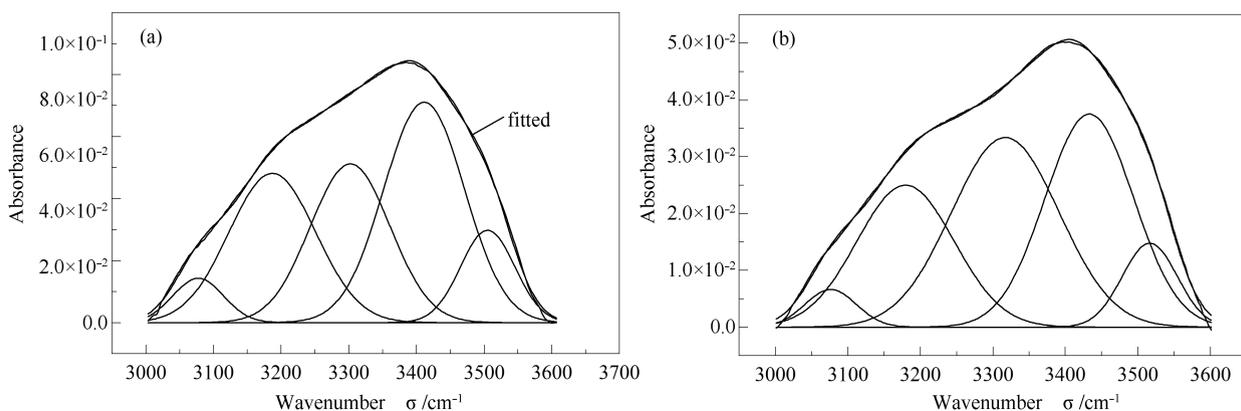


图5 原煤(a)与脱灰煤(b)羟基红外光谱分峰模拟图

Figure 5 Curve-fitting FT-IR spectrum of hydroxyl for raw coal (a) and demineralized coal (b)

表8 原煤羟基红外光谱分峰拟合各吸收峰参数

Table 8 Parameters of FT-IR spectrum of hydroxyl for raw coal by curve-fitting

Peak #	Position $\sigma/\text{cm}^{-1}$	Assignment	Area percentage /%
1	3 077. 38	OH-N	4. 35
2	3 186. 97	ring hydroxyl	25. 56
3	3 302. 11	OH-O	25. 04
4	3 411. 22	OH-OH	35. 18
5	3 505. 07	OH- $\pi$	9. 88

表9 脱灰煤羟基红外光谱分峰拟合各吸收峰参数

Table 9 Parameters of FT-IR spectrum of hydroxyl for demineralized coal by curve-fitting

Peak #	Position $\sigma/\text{cm}^{-1}$	Assignment	Area percentage /%
1	3 079.57	OH-N	3.59
2	3 193.61	ring hydroxyl	28.25
3	3 330.65	OH-O	29.82
4	3 436.64	OH-OH	30.79
5	3 518.53	OH- $\pi$	7.54

由表8和表9可知,原煤和脱灰煤包含五种羟基,分别为羟基 N 氢键、环氢键、羟基醚氢键、自缔合羟基氢键、羟基 $\pi$ 氢键。而且可以看出,不管是原煤还是脱灰煤,都是 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近的自缔合羟基氢键所占比例较大,分别为35.18%和30.79%;其次为 $3\ 200$ 和 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 附近的环氢键和羟基醚氢键,分别为25.56%和28.25%、25.04%和29.82%;再之为 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 附近的羟基 $\pi$ 氢键,分别为9.88%和7.54%,最后为 $3\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 附近的羟基 N 氢键,分别为4.35%和3.59%,说明低煤级褐煤中存在大量的自缔合羟基氢键,还存在一些环氢键和羟基醚氢键,少量的羟基 $\pi$ 和羟基 N 氢键。脱灰过程对羟基 N 氢键的影响很微小,自缔合羟基氢键、环氢键和羟基醚的吸收强度均有所降低,说明脱灰过程破坏了这三种氢键结构,具体原因有待进一步研究。

### 3 结论

对伊敏脱灰前后煤样的红外光谱分析得出,脱灰处理过程改变和破坏了伊敏原煤的煤结构,脱灰之后,煤的结构发生了如下变化, $700$ 、 $1\ 011\ \text{cm}^{-1}$ 处附近灰分(黏土矿物、高岭土)引起的吸收峰,脱灰后此处的吸收峰明显减弱,有的甚至完全消失。 $1\ 100 \sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处的芳基醚、羟基和芳香羧酸等含氧官能团的吸收峰强度有所增强。在 $750$ 、 $833\ \text{cm}^{-1}$ 处的芳

香环中氢的吸收峰, $2\ 860$ 、 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 处呈现的脂肪烃和环烷烃基团上氢的吸收峰,脱灰后这些含氢基团强度均略有增强,但明显小于含氧官能团的增加强度。煤的脱灰过程对煤结构的影响主要包括两部分:一部分是无机矿物质的脱除;另一部分是由于发生了离子交换作用,和含氧官能团、含氢基团等有机质结合不紧密的无机元素的脱除,煤中的有机盐转变为有机酸,导致煤有机结构的破坏和改变。

对脱灰前后煤样的红外光谱分段分峰拟合分析得出,脱灰处理对煤的结构都产生了一定的影响。对脂氢和羟基氢键有机结构影响较小,脱灰对脂氢结构中 $\text{CH}_2$ 不对称伸缩振动的几乎没有影响, $\text{CH}$ 伸缩振动在脱灰后明显减少,而 $\text{CH}_2$ 对称伸缩振动和 $\text{CH}_3$ 不对称伸缩振动略有增加;羟基氢键结构中羟基 N 氢键、自缔合羟基氢键以及羟基 $\pi$ 氢键的强度有所降低,而环氢键和羟基醚氢键吸收强度有所增加。对芳香结构和含氧官能团的影响较大,主要是由于在脱灰过程中发生了取代、水解和离子交换三种作用。脱灰处理后煤中芳香结构产生了较大的变化,由原煤中的苯环三取代占主导地位转变为脱灰煤中的苯环三和四取代。含氧官能团烷基醚和脂肪酸是由于水解的反应,脱灰后吸收峰的强度显著减弱;而酚羟基和羧酸脱灰后吸收强度明显增强。

### 参考文献

- [1] KARR C, JR E D. Analytical methods for coal and coal products[M]. Academic Press: New York, 1978: 11.
- [2] SUGANO M, MASHIMO K, WAINAI T. Structural changes of lower rank coals by cation exchange[J]. Fuel, 1999, 78(8): 945-951.
- [3] LARSEN J W, PAN C S, SHAWVER S. Effect of demineralization on the macromolecular structure of coals[J]. Energy Fuels, 1989, 3(5): 557-561.
- [4] AIEMANY L B, GRANT D M, PUGMIRE R J, STOCK L M. Solid state magnetic resonance spectra of Illinois No. 6 coal and some reductive alkylation products[J]. Fuel, 1984, 63(4): 513-521.
- [5] 吴奇虎, 杨煌. 煤的组成结构[J]. 化学通报, 1989, (2): 12-17.  
(WU Qi-hu, YANG Huang. The constitute and structure of coal[J]. Chemistry, 1989, (2): 12-17.)
- [6] IBARRA J, MUÑOZ E, MOLINER R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process[J]. Org Geochem, 1996, 24(6/7): 725-735.
- [7] WANG S Q, TANG Y G, SCHOBERT H H, GUO Y N, SU Y F. FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR Investigation of coal component of late permian coals from southern China[J]. Energy Fuels, 2011, 25(12): 5672-5677.
- [8] PAINTER P C, COLEMAN M M, JENKINS R G, WALKER Jr P L. Fourier transform infrared study of acid-demineralized coal[J]. Fuel, 1978, 57(2): 125-126.
- [9] PAINTER P C, COLEMAN M M, JENKINS R G, WHANG P W, WALKER Jr P L. Fourier transform infrared study of mineral matter in coal. A novel method for quantitative mineralogical analysis[J]. Fuel, 1978, 57(6): 337-344.
- [10] PAINTER P C, SNYDER R W, STARSINIC M M, COLEMAN M M, KUEHN D W, DAVIS A. Concerning the application of FT-infrared

- to the study of coal: A critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs[J]. *Appl Spectrosc*, 1981, **35**(5): 475-485.
- [11] IGLESIAS M J, JIMÉNEZ A, LAGGOUN-DEFARGE F, SUAREZ-RUIZ I. FTIR study of pure vitrains and associated coals[J]. *Energy Fuels*, 1995, **9**(3): 458-466.
- [12] IGLESIAS M J, DELRIO J C, LAGGOUN-DEFARGE F, CUESTA M J, SUAREZ-RUIZ I. Control of the chemical structure of perhydrous coals; FTIR and Py-GC/MS investigation[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2002, **62**(1): 1-34.
- [13] WANG S Q, TANG Y G, SCHOBERT H H, GUO Y N, GAO W C, LU X K. FTIR and simultaneous TG/MS/FTIR study of late permian coals from southern China[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2013, **100**(3): 75-80.
- [14] 朱学栋, 朱子彬, 韩崇家, 张成芳. 煤中含氧官能团的红外光谱定量分析[J]. *燃料化学学报*, 1999, **27**(4): 335-339. (ZHU Xue-dong, ZHU Zi-bin, HAN Chong-jia, ZHANG Cheng-fang. Quantitative determination of oxygen-containing functional group in coal by FTIR spectroscopy[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1999, **27**(4): 335-339.)
- [15] 朱学栋, 朱子彬. 红外光谱定量分析煤中脂肪碳和芳香碳[J]. *曲阜师范大学学报*, 2001, **27**(4): 64-67. (ZHU Xue-dong, ZHU Zi-bin. Quantitative determination of aromatic- and aliphatic-CH by IR spectroscopy[J]. *Journal of Qufu Normal University*, 2001, **27**(4): 64-67.)
- [16] 张卫, 曾凡桂. 中等变质程度煤中羟基的红外光谱分析[J]. *太原理工大学学报*, 2005, **36**(5): 545-548. (ZHANG Wei, ZENG Fan-gui. FTIR analysis of hydrogen bond in middle maturate coals[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2005, **36**(5): 545-548.)
- [17] GENG W, NAKAJIMA T, TAKANASHI, OHKI A. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry[J]. *Fuel*, 2009, **88**(1): 139-144.
- [18] OPAPRAKASIT P, SCARONI A, PAINTER P C. Ionomer-like structure and  $\pi$ -cation interactions in argonne premium coals[J]. *Energy Fuels*, 2002, **16**(3): 543-551.
- [19] 梁虎珍, 曾凡桂, 李美芬, 相建华. 镧系收缩效应对稀土-煤相互作用的影响及煤中有机态稀土的赋存形式[J]. *燃料化学学报*, 2013, **9**(41): 1030-1040. (LIANG Hu-zhen, ZENG Fan-gui, LI Mei-fen, XIANG Jian-hua. Influence of lanthanide contraction effect on the interaction of REE and coal and the occurrence forms of organic rare earth element in coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, **9**(41): 1030-1040.)
- [20] PAINTER P C, OPAPRAKASIT P, SCARONI A. Ionomers and the structure of coal[J]. *Energy Fuels*, 2000, **14**(5): 1115-1118.
- [21] 周志玲. 低煤阶煤及不同化学组分热解甲烷和氢气的生成特征与机理[D]. 太原: 太原理工大学, 2010. (ZHOU Zhi-ling. Evolution kinetics and mechanisms of methane and hydrogen from low rank coal and different chemical components[D]. Taiyuan: University of Technology, 2010.)
- [22] 冯杰, 李文英, 谢克昌. 傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2002, **5**(31): 362-366. (FENG Jie, LI Wen-ying, XIE Ke-chang. Research on coal structure using FT-IR[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2002, **5**(31): 362-366.)
- [23] POURRET O, DAVRANCHE M, GRUAU G, DIA A. Rare earth elements complexation with humic acid[J]. *Chem Geol*, 2007, **243**(1/2): 128-141.
- [24] 梁虎珍, 曾凡桂, 相建华, 李美芬. 伊敏褐煤中微量元素的地球化学特征及其无机-有机亲和性分析[J]. *燃料化学学报*, 2013, **10**(41): 1173-1183. (LIANG Hu-zhen, ZENG Fan-gui, XIANG Jian-hua, LI Mei-fen. Geochemical characteristics and inorganic-organicaaffinity of the trace elements inYimin lignite[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, **10**(41): 1173-1183.)
- [25] SWAINE D. The organic association of elements in coal[J]. *Org Geochem*, 1992, **18**(3): 259-261.
- [26] DOMAZETIS G, JAMES B. Molecular models of brown coal containing inorganic species[J]. *Org Geochem*, 2006, **37**(2): 244-259.
- [27] WIJAYA N, ZHANG L. A critical review of coal demineralization and its implication on understanding the speciation of organically bound metals and submicrometer mineral grains in coal[J]. *Energy Fuels*, 2011, **25**(1): 1-16.
- [28] 李东涛, 李文, 李保庆. 煤中氢键研究的新进展[J]. *化学通报*, 2001, (7): 411-415. (LI Dong-tao, LI Wen, LI Bao-qing. Hydrogen bonds of coal[J]. *Chemistry*, 2001, (7): 411-415.)