DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201607104

酸洗对龙口油页岩化学结构的影响分析

刘 辉, 闫永宏, 方 航, 韩 冰, 曹庆喜, 吴少华

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 为研究脱灰对龙口油页岩的影响,采用 HCl→HF→HNO_3 三级酸洗法脱灰,用 XRD 以及 FT-IR 法分别分析酸洗前后矿物质和化学结构的变化. 结果表明:油页岩含氧官能团主要包含醚氧、羧基、羟基和羰基 4 类,酸洗制得的有机质纯度较高,酸洗后油页岩灰分的质量分数低于 1%. 酸洗对油页岩的化学结构产生影响,酸洗过程发生了水解反应,油页岩烷基醚、芳基醚含量减少;酸洗破坏了含氧官能团与无机盐之间的离子交联作用,将有机盐转化为有机酸,羧酸和酚羟基含量显著上升;羟基结构在酸洗前后都以环羟基、OH—O 和 OH—OH 这 3 种形式为主,酸洗对环羟基、OH—O 影响较大,对 OH—OH 影响很小;脂肪族在酸洗后部分 CH 伸缩振动和不对称的 CH_3 伸缩振动转变成不对称的 CH_2 伸缩振动,脂肪链长度增加.

关键词: 油页岩; 酸洗; FT-IR; XRD; 脂肪结构; 含氧官能团

中图分类号: TQ536.9 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2018)01-0068-07

Analysis of effects of demineralization on Longkou oil shale chemical structure

LIU Hui, YAN Yonghong, FANG Hang, HAN Bing, CAO Qingxi, WU Shaohua

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To investigate the effect of demineralization on Longkou oil shale, the oil shale was acid demineralised in three steps with HCl→HF→HNO_3, XRD and FT-IR was respectively used to analysis the compounds of minerals the change of chemical structure information before and after acid-treatment. The results show that oil shale mainly contains four oxygen-containing function groups, ether oxygen, carboxyl, hydroxyl and carbonyl, organic matter made by acid-treatment is really pure, the ash weight percentage is less than 1% after acid-treatment. acid-treatment has effect on the chemical structure in oil shale, hydrolysis reaction is occurred during the acid-treatment, alkyl ether and aromatic ether in the oil shale is decreased after acid-treatment; Carboxylic acid and phenolic hydroxyl are obviously increased, this is because acid-treatment breaks the ion exchange interaction between oxygen-containing groups and inorganic salts, then organic salts convert into organic acid; Hydroxyl structure both mainly contains structures of ring hydroxyl, OH—O and OH—OH before and after the acid-treatment, The acid-treatment has obvious effect on ring hydroxyl, OH—O, and has little effect on OH—OH; To the aliphatic structure, Acid-treatment makes the CH stretching vibration and CH_3 asymmetric stretching vibration convert to CH_2 asymmetric stretching vibration, the aliphatic chain is becoming longer.

Keywords: oil shale; acid-treatment; FT-IR; XRD; aliphatic structure; oxygen-containing function group

油页岩中灰分含量高,通常超过 40%[1],其中的硅酸盐对页岩油的生成有抑制作用[2]. 酸洗是常见的煤、油页岩脱灰方法,Al-Harahshe 等[3]发现经酸洗脱灰处理后页岩的油产率提高. Siskin 等[4]发现在油页岩热解过程中矿物质会固定部分有机质,降低油收率. 薛向欣等[5]发现无机矿物质的去除使干酪根的生油潜力得到提高. 所以干馏前对油页岩进行酸洗脱灰处理有利于提高页岩油的产率. 在酸洗过程中,由于酯的水解和傅氏反应会改变煤的化学结构[6],在油页岩酸洗脱灰过程中也存在类似的影响. 通过酸洗的方法研究脱灰对油页岩有机质化学官能团的影响,掌握脱灰后有机质官能团的变化规律,对改善页岩油提取工艺,提高页岩油产率,实现油页岩的高效利用意义重大.

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析方法因具有方便快速、分辨率高、不破坏被测样品结构等优点,被很多学者用于分析煤和干酪根中官能团的含量和化学结构[7-8]. 梁虎珍等[9]采用 FT-IR 详细分析了酸洗前后褐煤中脂肪族、芳香族、含氧类 3 种官能团的变化情况. 发现酸洗对脂氢和羟基氢键有机结构影响较小,对芳香结构和含氧官能团的影响较大,此过程中发生了水解反应. 近年有学者采用 FT-IR 研究油页岩的化学结构. 谢芳芳等[10]用 FT-IR 考察了桦甸油页岩的结构,结果表明油页岩中有机质所

收稿日期: 2016-07-25
基金项目: 国家自然科学基金(51476045);
国家科技支撑计划(2014BAA02B01)
作者简介: 刘 辉(1972—),男,教授,博士生导师
通信作者: 刘 辉,liuhui@hit.edu.cn

含官能团主要以脂肪烃为主. Nadia 等[11]对几种不同成熟度的干酪根化学结构进行了 FT-IR 分析，得到了干酪根成熟度与官能团之间的关系. Aboulkas 等[12]使用 FT-IR 发现摩洛哥油页岩经 HCl 和 HF 两级酸洗后有机质的化学结构没有改变. 薛向欣等[5]使用 FT-IR 考察了油页岩酸洗前后干酪根化学结构的的变化，结果表明随着去矿物质程度加深，干酪根中脂肪链含量先增加后减小.

本文选取山东龙口油页岩作为实验样品，研究酸洗脱灰对油页岩化学结构的影响. 样品中黄铁矿含量较高，采用 HCl→HF→HNO_3三级酸洗脱灰方法去除其中的矿物质，应用 FT-IR 分析酸洗对油页岩化学结构的影响.

1　实验材料和方法

1.1　样品制备

将油页岩原样(LK)粉碎后筛分得到直径≤0.2 mm的样品，在真空干燥箱中 105 ℃环境下干燥 24 h后密封保存备用.

1.2　样品脱灰处理

按文献[13]中的方法酸洗脱灰得到有机质试样，记为 LK-O，酸洗流程见图 1. 油页岩样品与酸溶液的比例为 1 g∶10 mL，酸纯度均为分析纯. 具体步骤为：首先称量 50 g 油页岩置于烧杯中，向其中加入浓度为 5 mol/L 的 HCl 500 mL，室温下搅拌 24 h后抽滤，并用去离子水洗涤至中性，在 60 ℃下真空干燥 12 h 得到去碳酸盐的样品；在去碳酸盐样品中加入质量分数 40% HF 和 5 mol/L HCl(1∶1)的混合酸溶液，按照与 HCl 酸洗相同的条件搅拌、洗涤、抽滤、干燥得到去硅酸盐的样品；在去硅酸盐样品中加入质量分数为 20%的 HNO_3溶液，室温下搅拌2 h，过滤、洗涤并干燥后得到去黄铁矿的油页岩样品(LK-O). 由于 HNO_3的强氧化性会引入羧基等官能团而造成有机质中氮、氧含量增加，所以采用低浓度的硝酸和较短的酸洗时间，以此降低油页岩中干酪根的被氧化程度[14].

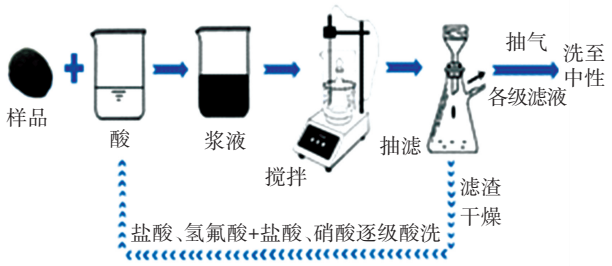


图 1　逐级酸洗实验流程示意

Fig.1　Acid-treatment process of oil shale

1.3　样品测试

1.3.1　工业分析和元素分析

油页岩酸洗前后的工业分析(基于空气干燥基)和元素分析(基于干燥无灰基)测定结果见表 1. 结果表明，经过 3 步酸洗脱灰，油页岩样品的灰分从原来的 57.86%下降到 1%以下，矿物质脱除率满足要求，说明此酸洗方法可有效脱除矿物质，得到的有机质纯度较高.

表 1　油页岩和酸洗后油页岩的工业分析和元素分析(质量分数)

Tab.1　Proximate and ultimate analysis of LK and LK-O　　%

样品	工业分析				元素分析				
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}
LK	2.81	57.70	32.06	7.43	66.56	7.60	22.36	2.04	1.44
LK-O	2.69	0.84	65.14	31.33	64.03	7.21	23.16	5.30	0.30

1.3.2　XRD 分析

油页岩灰分含量高，组成复杂，采用 XRD 考察酸洗前后矿物质的变化. 实验采用德国 Bruker 公司生产的 D8Focus 型 X 射线衍射仪，电压：40 kV；电流：40 mA；扫描步径：0.03 °；步扫时间 0.5 s；扫描范围：2θ = 4°~90°.

1.3.3　红外光谱分析

实验采用美国 Bio-rad 公司生产的 FTS-165 红外光谱仪对酸洗前后样品中的官能团进行测试. 将样品和 KBr 在干燥箱中 105 ℃下干燥 24 h，取 1 mg 样品与 200 mg KBr 在玛瑙研钵中充分混匀、研磨，然后压片，扫描. 仪器的分辨率设定为 4 cm^{-1}，扫描范围为 400~4 000 cm^{-1}[15].

2　实验结果与讨论

2.1　XRD 分析

图 2 是酸洗前后油页岩的 X 射线衍射强度图. 由图 2 可知，油页岩中含有的矿物质主要有碳酸盐和硅酸盐两类，碳酸盐主要由方解石组成，硅酸盐包含二氧化硅和黏土矿物，油页岩中还含有少量的黄铁矿. LK-O 的 XRD 图谱中表示石英、方解石、黄铁矿的矿物质吸收峰消失，在 2θ = 20°处出现了一个较宽的峰包，代表其中的有机质[16]，上述结果表明油页岩中的矿物质通过上述 3 步酸洗的方法基本都被脱除，用此方法制得的有机质纯度较高.

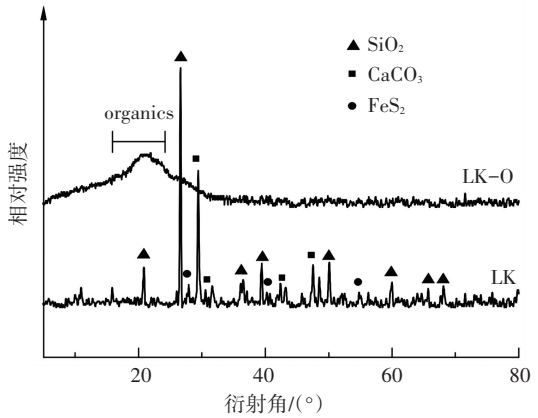


图 2 酸洗前后样品的 XRD 光谱

Fig.2 XRD patterns of LK and LK-O samples

2.2 红外光谱分析

图 3 是 LK 和 LK-O 的 FT-IR 测试图. 图谱显示油页岩中矿物质对应的图谱很明显,说明其含量很高,甚至在一定程度上掩盖了相同峰位的有机质峰[10]. 其中,出现在 1 170~1 060、804~780、520~480 和 3 620 cm^{-1}4 个区间的吸收峰代表油页岩中的石英和黏土类矿物质(如蒙脱石、伊利石、高岭石),该类矿物质的吸收峰强度最大,范围最广;方解石的特征吸收峰出现 1 430 和 877 cm^{-1}处,其峰强度和范围次之;540 cm^{-1}代表 Fe—O 的振动. 对比酸洗前后两种样品的红外光谱谱图发现,经酸洗处理后上述代表各类矿物质的峰均消失,与之前 XRD 分析结果一致,表明采用 3 级酸洗方法能有效地脱除油页岩中的矿物质.

2.3 红外光谱分峰拟合

参考文献[17-20]给出的红外光谱拟合过程中各类官能团代表性峰位值,使用 PeakFit 软件进行分段分峰拟合,拟合函数选用高斯和洛仑兹函数,并保证拟合系数在 0.999 以上[18,21].

2.3.1 芳香结构的红外光谱拟合

700~900 cm^{-1}区域的谱图代表了苯环各种取代方式的官能团. 700 cm^{-1}附近是苯环单取代,720 和 750 cm^{-1}附近是苯环二取代,760 cm^{-1}附近是苯环三取代,815 cm^{-1}附近是苯环四取代,870 cm^{-1}附近是苯环五取代[22-25]. 图 4 给出了油页岩酸洗前后芳香结构的分峰拟合图,拟合参数的详细信息见表 2.

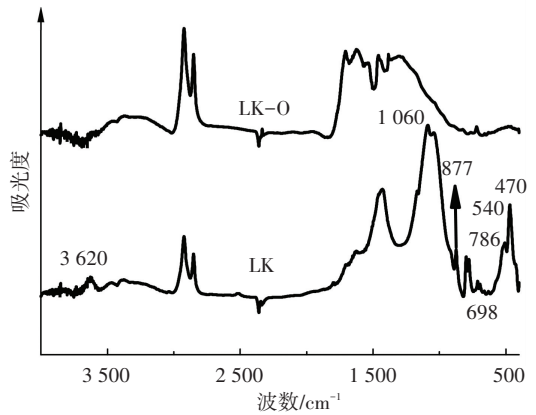
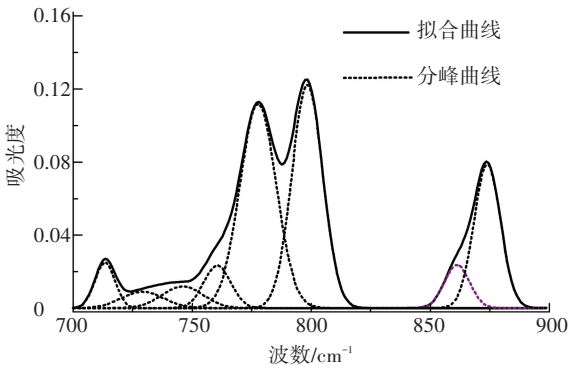
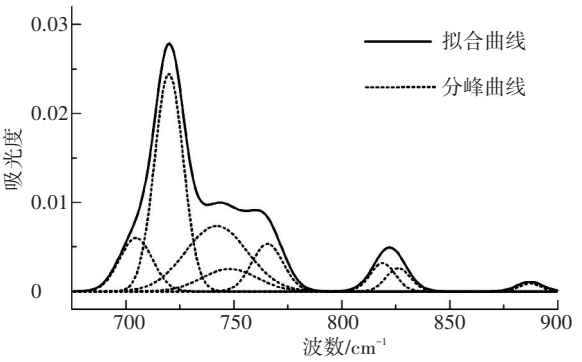


图 3 酸洗前后样品的红外光谱

Fig.3 FT-IR spectra of LK and LK-O samples



(a) LK 芳香结构



(b) LK-O 芳香结构

图 4 样品芳香结构的红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of aromatic structure of samples

表 2 LK 和 LK-O 芳香结构红外光谱分峰拟合各吸收峰参数

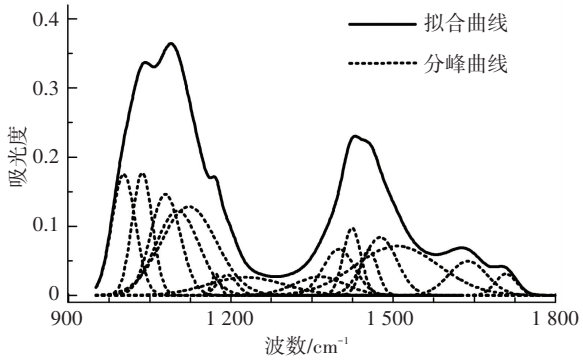
Tab.2 Parameters of FT-IR spectrum of aromatic structure for LK and LK-O by curving-fitting

峰数	LK			LK-O		
	峰位/cm^{-1}	吸收峰谱带归属	吸收峰面积/%	峰位/cm^{-1}	吸收峰谱带归属	吸收峰面积/%
1	713	单取代芳烃	3.99	705	单取代芳烃	10.78
2	729	苯环二取代	3.04	720	苯环二取代	38.47
3	746	苯环二取代	3.91	742	苯环二取代	24.90
4	761	苯环三取代	5.03	748	苯环二取代	7.53
5	778	苯环三取代	32.39	766	苯环三取代	9.09
6	798	苯环三取代	30.07	819	苯环四取代	4.32
7	861	苯环四取代	4.75	826	苯环四取代	3.45
8	874	苯环五取代	16.82	887	苯环五取代	1.46

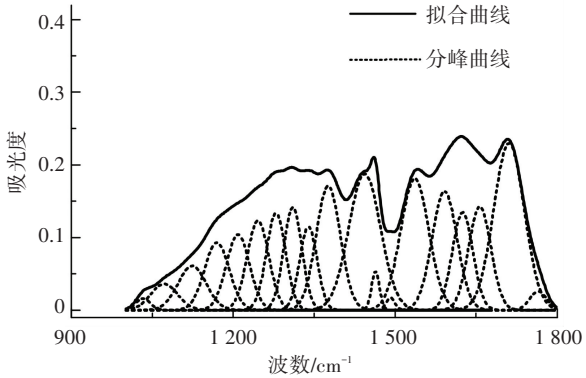
酸洗后 700～710 cm^{-1}附近吸收峰面积由 3.99% 上升到 10.78%；720～750 cm^{-1}区间吸收峰面积由 6.95%上升到 70.90%；750～810 cm^{-1}区间吸收峰面积从 67.49% 降到 9.09%；810～860 cm^{-1}区间吸收峰面积由 4.75%上升到 7.77%；860～900 cm^{-1}区间吸收峰面积由 16.82%下降到 1.46%. 龙口油页岩酸洗过程中发生了取代反应.

2.3.2　含氧官能团的红外光谱拟合

1 00～1 800 cm^{-1}区域的谱图主要是各类含氧官能团的归属峰. 峰值为 1 036、1 094、1 168、1 222、1 274、1 350、1 377、1 401、1 437、1 458、1 500、1 586、1 610、1 650、1 703、1 772 cm^{-1}处的峰位能代表典型含氧官能团的归属[22,26]. 图 5 给出了油页岩酸洗前后含氧官能团的分峰拟合图，拟合参数的详细信息见表 3.



(a) LK 含氧官能团



(b) LK-O 含氧官能团

图 5　样品含氧官能团的红外光谱

Fig.5　FTIR spectra of oxygen-containing functional group of samples

表 3　LK 和 LK-O 含氧官能团分峰拟合各吸收峰参数

Tab.3　Parameters of FT-IR spectrum of oxygen-containing functional group for LK and LK-O by curving-fitting

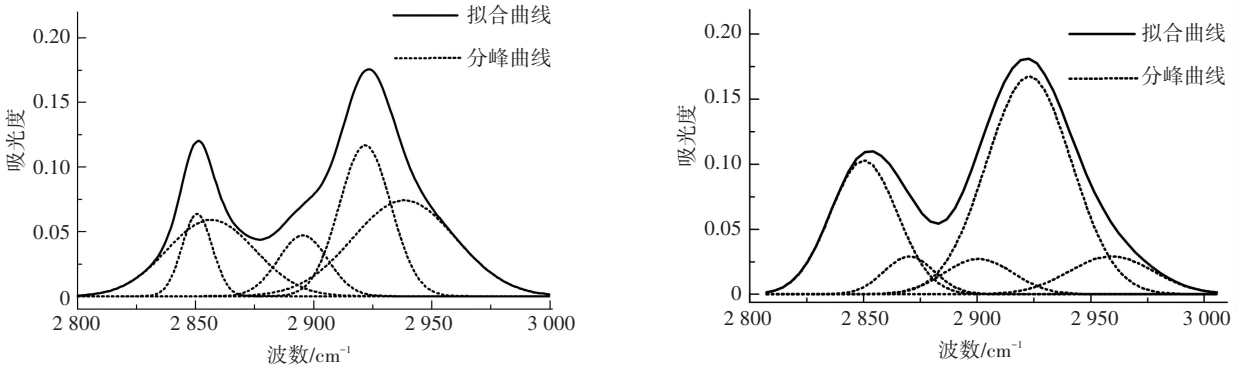
峰数	LK			LK-O		
	峰位/cm^{-1}	吸收峰谱带归属	吸收峰面积/%	峰位/cm^{-1}	吸收峰谱带归属	吸收峰面积/%
1	1 002	灰	9.25	1 002	灰	0.00
2	1 036	烷基醚的 C—O 的伸缩振动	7.96	1 033	烷基醚的 C—O 的伸缩振动	0.46
3	1 079	芳基醚的 C—O 的伸缩振动	11.69	1 072	芳基醚的 C—O 的伸缩振动	1.90
4	1 102	芳基醚的 C—O 的伸缩振动	9.65	1 101	芳基醚的 C—O 的伸缩振动	3.37
5	1 123	酚羟基的 C—O 的伸缩振动	15.74	1 130	酚羟基的 C—O 的伸缩振动	4.51
6	1 173	酚羟基的 C—O 的伸缩振动	0.58	1 179	酚羟基的 C—O 的伸缩振动	4.75
7	1 193	酚羟基的 C—O 的伸缩振动	1.27	1 181	酚羟基的 C—O 的伸缩振动	5.25
8	1 228	酚羟基的 C—O 的伸缩振动	4.44	1 279	酚羟基的 C—O 的伸缩振动	5.07
9	1 364	脂肪链末端—CH_3的对称变形振动	3.05	1 339	脂肪链末端—CH_3的对称变形振动	3.94
10	1 400	脂肪链末端—CH_3的对称变形振动	4.72	1 376	脂肪链末端—CH_3的对称变形振动	8.17
11	1 424	—CH_3和—CH_2的不对称变形振动	3.83	1 443	芳烃的 C＝C 振动	11.78
12	1 455	—CH_3和—CH_2的不对称变形振动	2.51	1 464	—CH_3和—CH_2的不对称变形振动	12.61
13	1 476	—CH_3和-CH_2的不对称变形振动	6.27	1 491	芳烃的 C＝C 振动	8.37
14	1 507	芳烃的 C＝C 振动	13.33	1 536	芳烃的 C＝C 振动	10.10
15	1 638	共轭的 C＝O 伸缩振动	4.21	1 625	共轭的 C＝O 伸缩振动	5.46
16	1 709	羧酸的 C＝O 伸缩振动	1.50	1 711	羧酸的 C＝O 伸缩振动	13.82

油页岩中含氧官能团主要由醚氧、羧基、羟基和羰基 4 类组成. 酸洗后 1 002 cm^{-1}附近的吸收峰消失，表明对应的无机矿物质被脱除；1 035 cm^{-1}附近吸收峰面积由 7.96%下降到 0.46%，可能是烷基醚在酸性条件下转换为酚；1 080 cm^{-1}附近吸收峰面积由 11.69%下降到 1.90%，表明芳香醚含量减少；1 120 cm^{-1}到 1 340 cm^{-1}区间吸收峰面积由22.03%上升到 31.97%，可能是由于酸洗脱除了和含氧官能团结合的大量无机元素[6]；1 380 cm^{-1}、1 450 cm^{-1}附近吸收峰面积变化不大；1 500～1 590 cm^{-1}区间吸

收峰面积由 13.33%上升到 18.47%;1 640 cm^{-1}附近的吸收峰面积由 4.21%上升到 11.73%;1 710 cm^{-1}附近吸收峰面积由 1.50%上升到 13.82%,主要是由羧酸盐向羧酸的转变造成的. 油页岩中的羧酸盐通过羧基基团与无机元素(如碱和碱土金属)以离子交联的形式结合在一起,酸洗过程破坏了这种离子交联作用,使羧酸盐中的无机元素被氢取代转变为羧酸.

2.3.3 脂肪结构的红外光谱拟合

2 700~3 000 cm^{-1}区域的谱图主要归属于各类脂肪结构. 代表脂肪结构的典型峰位有 2 853、2 879、2 896、2 923、2 953 cm^{-1}[27-29]. 图 6 是酸洗前后脂肪结构的分峰拟合图,拟合参数的详细信息见表 4. 酸洗后 2 852 cm^{-1}附近吸收峰面积由 30.77%下降到 25.57%,表明酸洗后对称的 CH_2伸缩振动减小;2 922 cm^{-1}附近吸收峰面积由 26.08%上升到 52.92%,表明酸洗后不对称的 CH_2伸缩振动增加,约增加 1 倍;酸洗前 2 939 cm^{-1}附近吸收峰面积从 33.05%下降到酸洗后 2 959 cm^{-1}附近吸收峰面积 9.16%,表明酸洗后不对称的 CH_3伸缩振动吸减小;2 897 cm^{-1}附近吸收峰面积从 10.09%下降到6.92%,表明酸洗后 CH 伸缩振动减小;酸洗后在 2 870 cm^{-1}处出现了新的峰位,为对称的 CH_3伸缩振动. 龙口油页岩酸洗后,CH 伸缩振动和不对称的 CH_3伸缩振动会向不对称的 CH_2伸缩振动转变,脂肪链长度增加.



(a) LK 脂肪结构 (b) LK-O 脂肪结构

图 6 酸洗前后脂肪结构的红外光谱

Fig.6 FTIR spectra of aliphatic structure of samples

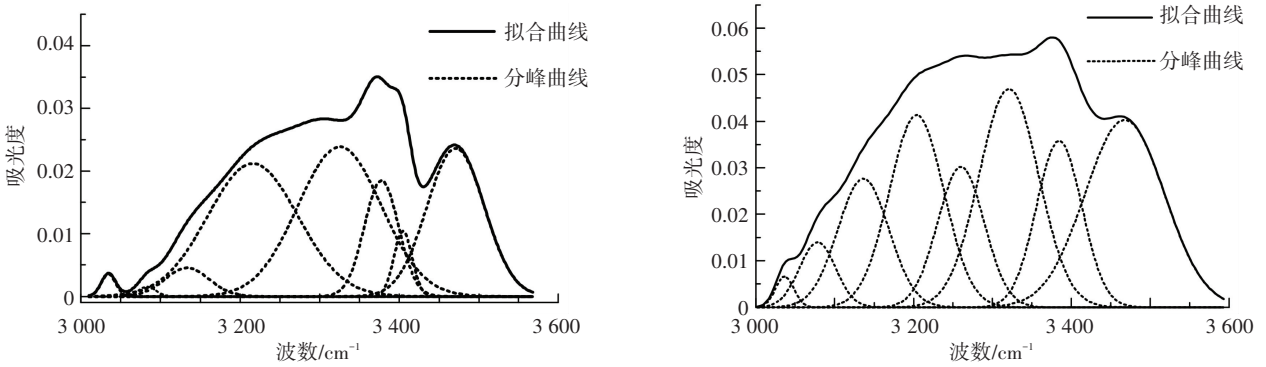
表 4 LK 和 LK-O 脂肪结构分峰拟合各吸收峰参数

Tab.4 Parameters of FT-IR spectrum of aliphatic for LK and LK-O by curving-fitting

峰数	LK			LK-O		
	峰位/cm^{-1}	吸收峰谱带归属	吸收峰面积/%	峰位/cm^{-1}	吸收峰谱带归属	吸收峰面积/%
1	2 851	对称的—CH_2伸缩振动	8.28	2 850	对称的—CH_2伸缩振动	25.57
2	2 857	对称的—CH_2伸缩振动	22.49	2 870	对称的—CH_3伸缩振动	5.43
3	2 895	—CH 伸缩振动	10.09	2 901	—CH 伸缩振动	6.92
4	2 922	不对称的—CH_2伸缩振动	26.08	2 923	不对称的—CH_2伸缩振动	52.92
5	2 938	不对称的—CH_3伸缩振动	33.05	2 959	不对称的—CH_3伸缩振动	9.16

2.3.4 羟基的红外光谱拟合

3 000~3 600 cm^{-1}区域的谱图主要归属于各类羟基结构. 代表羟基结构的典型峰位有 3 050、3 200、3 300、3 400、3 516、3 610 cm^{-1}[20,30-31]. 羟基在煤中属重要官能团,是形成氢键的主要官能团,氢键又是构成煤大分子结构的一种主要非共价键[10]. 由于油页岩中有机质与煤中有机质形成过程类似,有必要对羟基的变化作详细分析. 图 7 是油页岩酸洗前后羟基的分峰拟合图,拟合参数的详细信息见表 5. 酸洗后 3 035和 3 078 cm^{-1}附近附近吸收峰面积变化不大且相对量很小,表明芳烃 CH 伸缩振动和 OH—N 含量很少;3 130~3 260 cm^{-1}区间吸收峰面积从 33.21%上升到 38.07%;3 320~3 390 cm^{-1}附近吸收峰面积从 41.29%下降到 33.21%;3 400~3 470 cm^{-1}附近吸收峰面积从 24.29%下降到 24.02%. 酸洗对环羟基、OH—O影响较大,对 OH—OH 影响很小.



（a）LK 羟基结构　　（b）LK-O 羟基结构

图 7　酸洗前后羟基结构的红外光谱

Fig.7　FTIR spectra of hydroxyl of samples

表 5　LK 和 LK-O 羟基分峰拟合各吸收峰参数

Tab.5　Parameters of FT-IR spectrum of hydroxyl for LK and LK-O by curving-fitting

峰数	LK			LK-O		
	峰位/cm^{-1}	吸收峰谱带归属	吸收峰面积/%	峰位/cm^{-1}	吸收峰谱带归属	吸收峰面积/%
1	3 035	芳烃 CH 伸缩振动	0.80	3 037	芳烃 CH 伸缩振动	0.90
2	3 083	OH—N	0.42	3 078	OH—N	3.78
3	3 133	环羟基	3.15	3 136	环羟基	10.61
4	3 216	环羟基	30.06	3 204	环羟基	16.90
5	3 325	OH—O	31.35	3 260	环羟基	10.56
6	3 378	OH—O	9.94	3 321	OH—O	21.01
7	3 405	OH—OH	2.96	3 385	OH—O	12.20
8	3 471	OH—OH	21.33	3 468	OH—OH	24.02

3　结　论

1）采用 HCl→HF→HNO_3三级酸洗可以脱除大部分的矿物质，得到纯度较高的有机质.

2）龙口油页岩酸洗过程中发生了取代反应，苯环结构从以苯环三取代为主变为以苯环二取代为主；酸性条件下烷基醚可能转换为酚，羧酸盐与酸之间发生离子交换，芳香醚含量减少，羧酸含量增加.

3）酸洗后 CH 伸缩振动和不对称的 CH_3伸缩振动会向不对称的 CH_2伸缩振动转变，脂肪链长度增加；酸洗对油页岩的环羟基、OH—O 影响较大，对 OH—OH影响很小.

参考文献

[1] 薛晴，宋静丽. 油页岩中有机质组成结构研究 [J]. 科技风，2012(13)：235.DOI:10.3969/j.issn.1671-7341.2 01 2.13.200.
XUE Qing, SONG Jingli. Research of organic structure compounds in oil shale [J]. Technology Wind, 2012(13): 235. DOI: 10.3969/j.issn.1671-7341.2 01 2.13.200.

[2] 王擎，张宏喜，迟铭书，等. 矿物质对桦甸油页岩热解产物影响特性 [J]. 燃料化学学报，2016，44(3)：328-334. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2409.2016.03.010.
WANG Qing, ZHANG Hongxi, CHI Mingshu, et al. Effect of mineral matter on product evolution during pyrolysis of Huadian oil shale [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(3): 328-334.DOI:1 0.3969/j.issn.0253-2409.2016.03.010.

[3] AL-HARAHSHEH A, AL-HARAHSHEH M, AL-OTOO M A, et al. Effect of demineralization of El-lajjun Jordanian oil shale on oil yield [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(6): 818-824.DOI: 10.1016/j. fuproc.2009.03.005.

[4] SISKIN M, BRONS G, PAYACK J F. Disruption of kerogen-mineral interactions in oil shales [J]. Energy Fuels, 1987, 1(3): 248-252.DOI:10.1021/ef00003a004.

[5] 薛向欣，刘艳辉，李勇，等. 红外光谱法研究油页岩及干酪根的生油能力 [J]. 东北大学学报(自然科学版)，2010，31(9)：1292-1295.DOI:10.3969/j.issn.1005-3026. 2010 .09.019.
XUE Xiangxin, LIU Yanhui, LI Yong, et al. Study on oil producibility from oil shale and kerogen by infrared spectra[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2010, 31(9): 1292-1295.DOI:10.3969/j.issn.100 5-3026.2010.09.019.

[6] LARSEN J W P C S. Effect of demineralization on the macromolecular structure of coals [J]. Energy Fuels, 1989, 3(5): 557-561. DOI:10.1021/ef00017a004.

[7] LIS G P, MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R_0 in type-II kerogens from Devonian black shales [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(11): 1533-1552.DOI:10.1016/j. orggeochem.2005.07.001.

[8] WANG S, TANG Y, SCHOBERT H H, et al. FTIR and 13C NMR investigation of coal component of late permian coals from southern

China [J]. Energy & Fuels, 2011, 25(12): 5672-5677.
[9] 梁虎珍,王传格,曾凡桂,等. 应用红外光谱研究脱灰对伊敏褐煤结构的影响 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(2): 129-137.
LIANG Huzhen, WANG Chuange, ZENG Fangui, et al. Effect of demineralization on lignite structure from Yinmin coalfied by FT-IR investigation [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(2): 129-137.
[10] 谢芳芳,王泽,宋文立,等. 吉林桦甸油页岩及热解产物的红外光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(1): 91-94.DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0091-04.
XIE Fangfang, WANG Ze, SONG Wenli, et al. FTIR analysis of oil shale from Huadian Jilin and their pyrolysates [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(1): 91-94. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-00 91-04.
[11] NADIA A, SCHWARZBAUER J, VOLK H, et al. Alteration of organic material during maturation: A pyrolytic and infrared spectroscopic study of isolated bisaccate pollen and total organic matter (Lower Jurassic, Hils Syncline, Germany) [J]. Organic Geochemistry, 2013, 59(59): 22-36.DOI:10.1016/j.orggeochem.2013.03.006.
[12] ABOULKAS A, EL HARFI K. Effects of acid treatments on Moroccan Tarfaya oil shale and pyrolysis of oil shale and their kerogen [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(6): 659-667.
[13] GAI R, JIN L, ZHANG J, et al. Effect of inherent and additional pyrite on the pyrolysis behavior of oil shale [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 105(5): 342-347.DOI: 10.1016/j.jaap.2013.11.022.
[14] SAXBY J D. Isolation of kerogen in sediments by chemical methods [J]. Chemical Geology, 1970, 6(3): 173-184.
[15] 李美芬. 低级煤热解模拟过程中主要气态产物的生成动力学及其机理的实验研究 [D]. 太原:太原理工大学, 2009.
LI Meifen. Experimental study on kinetics and mechanisms of the main gaseous products generation from low rank coal pyrolysis[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2009.
[16] YAN J, JIANG X, HAN X, et al. A TG-FTIR investigation to the catalytic effect of mineral matrix in oil shale on the pyrolysis and combustion of kerogen [J]. Fuel, 2013, 104(2): 307-317.DOI: 10.1016/j.fuel.2012.10.024.
[17] MENG F, TAHMASEBI A, YU J, et al. Low-temperature oxidation characteristics of lignite chars from low-temperature pyrolysis [J]. Energy and Fuels, 2014, 28(9): 5612-5622. DOI: 10.1021/ef501004t.
[18] TAHMASEBI A, YU J, HAN Y, et al. Study of chemical structure changes of Chinese lignite upon drying in superheated steam, microwave, and hot air [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(6): 405-408. DOI:10.1021/ef30 0559b.
[19] TAHMASEBI A, YU J, HAN Y, et al. A study of chemical structure changes of Chinese lignite during fluidized-bed drying in nitrogen and air [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 102(22): 85-93. DOI:10.1016/j.fuproc. 2012.04.005.
[20] PAINTER P C, SOBKOWIAK M, YOUTCHEFF J. FT-IR. Study of hydrogen bonding in coal[J]. Fuel, 1987, 66(7): 973-978.DOI: 10.1016/0016-2361(87)90338-3.
[21] PAINTER P C, SNYDER R W, STARSINIC M, et al. Concerning the application of FT-IR to the study of coal:a critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs [J]. Applied Spectroscopy, 1981, 35(5): 475-485.
[22] IBARRA J, MUNOZ E, MOLINER R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process[J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(6/7): 725-735.DOI: 10.1016/0146-6380(96)00063-0.
[23] WANG S H, GRIFFITHS P R. Resolution enhancement of diffuse reflectance IR spectra of coals by Fourier self-deconvolution:1. C-H stretching and bending modes [J]. Fuel, 1985, 64(2): 229-236. DOI:10.1016/001 6-2361(85)90223-6.
[24] YEN T F, WU W H, CHILINGAR G V. A study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by infrared spectroscopy [J]. Energy Sources, 1984, 7(3): 203-235.
[25] PAINTER P C, COLEMAN M M. Application of Fourier-transform infrared spectroscopy to the characterization of fractionated coal liquids [J]. Fuel, 1979, 58(4): 301-308.
[26] GEORGAKOPOULOS A. Study of low rank greek coals using FTIR spectroscopy [J]. Energy Sources, 2003, 25(10): 995-1005.
[27] IBARRA J, MOLINER R, BONET A J. FT-IR investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis [J]. Fuel, 1994, 73(6): 918-924.DOI:10.10 16/0016-2361(94)90287-9.
[28] IBARRA J V, MUNOZ E, MOLINER R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process [J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(6/7): 725-735.DOI: 10.1016/0146-6380(96)00063-0.
[29] MICHAELIAN K H, FRIESEN W I. Photoacoustic FT-IR. spectra of separated western Canadian coal macerals: analysis of the CH stretching region by curve-fitting and deconvolution [J]. Fuel, 1990, 69(10): 1271-1275. DOI:10.1016/0016-2361(90)90288-2.
[30] MIURA K, MAE K, LI W, et al. Estimation of hydrogen bond distribution in coal through the analysis of OH stretching bands in diffuse reflectance infrared spectrum measured by in-situ technique [J]. Energy & Fuels, 2001, 15(3): 599-610. DOI: 10.1021/ef0001787.
[31] MIURA K, MIURA K. A new method to estimate hydrogen bondings in coal by utilizing FTIR and DSC [J]. Fuel & Energy Abstracts, 1998, 39(3): 167-167.

(编辑 杨 波)