

准东煤分子结构多尺度解析与清洁高效利用模型构建

王豫奇*, 程 刚

新疆大学地质与矿业工程学院 新疆乌鲁木齐

【摘要】准东煤作为新疆高挥发分、低灰分煤炭资源的典型代表，其微观分子结构解析有助于其清洁高效利用的定向设计。本研究以准东原煤为对象，采用实验室分析进行多尺度结构解析，在满足元素组成、芳碳率、桥周碳比及表面官能团定量分布的约束下，在现有结构模型研究基础上，构建了一个满足多实验参数约束的“芳香簇—脂肪链—杂原子”平面大分子模型。结果表明：准东煤芳香单元以萘环为主，脂肪部分由亚甲基主链及甲基、次甲基、氧接脂碳组成，边缘含氧官能团以酚羟基和羧基为主，氮主要以吡咯型五元氮杂环形式嵌入芳环体系。该模型在化学位移与键合环境层面均与实验误差<1.5%，可为后续燃烧、热解、气化及沾污行为的反应分子动力学模拟提供可直接调用的结构模板。

【关键词】准东煤；煤炭清洁利用；分子结构模型；固体核磁

【收稿日期】2025 年 11 月 12 日 **【出刊日期】**2025 年 12 月 19 日 **【DOI】**10.12208/j.aes.20250026

Multiscale analysis of zhundong coal molecular structure and development of models for clean and efficient utilization

Yuqi Wang*, Gang Cheng

College of Geology and Mining Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang

【Abstract】 As a representative of Xinjiang's high-volatility, low-ash coal resources, the microstructural analysis of Zhundong coal facilitates targeted design for its clean and efficient utilization. This study employs laboratory analysis to conduct multiscale structural characterization of raw Zhundong coal. Building upon existing structural models and constrained by elemental composition, aromatic carbon content, bridged-to-peripheral carbon ratio, and quantitative distribution of surface functional groups, a planar macromolecular model incorporating “aromatic clusters-aliphatic chains-heteroatoms” was constructed to satisfy multiple experimental parameter constraints. Results indicate that aromatic units in Zhundong coal predominantly feature naphthalene rings, while aliphatic segments consist of methylene backbones and methyl, methylene, or oxygen-substituted aliphatic carbons. Peripheral oxygen-containing functional groups are mainly phenolic hydroxyl and carboxyl groups, with nitrogen primarily embedded in the aromatic ring system as pyrrole-type five-membered nitrogen heterocycles. This model exhibits experimental errors <1.5% in both chemical shifts and bonding environments, providing a directly applicable structural template for subsequent reaction molecular dynamics simulations of combustion, pyrolysis, gasification, and fouling behaviors.

【Keywords】 Zhundong coal; Clean coal utilization; Molecular structure model; Solid-state NMR

引言

新疆准东煤田储量丰富，但煤质高碱金属等特点导致其燃烧过程中结渣与沾污严重，制约了清洁

利用^[1,2]。现有研究多关注宏观工况，对煤的微观化学结构（如芳香单元构成、脂肪链分布及杂原子形态）仍缺乏清晰的分子模型，致使反应模拟与污染

*通讯作者：王豫奇

控制缺乏精准依据^[3,4], 本研究在已有准东煤分子模型研究的基础上, 本研究进一步在官能团和桥周碳比约束条件下细化了其微观结构描述。以准东原煤为对象, 通过工业与元素分析确定其化学计量特征, 并采用固体 ^{13}C NMR 和 XPS 技术解析碳骨架及杂原子化学环境^[5-7]。在实验误差小于 1.5% 的约束下, 构建了具有代表性的平面大分子模型, 旨在为后续燃烧、热解、气化及沾污行为的模拟提供可重复使

用的结构基础^[8]。

1 实验部分

1.1 样品采集与处理

新疆准东煤样经自然风干、手工破碎、球磨至 200 目 ($\leq 74\ \mu\text{m}$), 105°C 真空干燥 2h 并混匀; 工业分析及元素分析分别按 GB/T 212-2008 和 GB/T 31391-2015 执行, 分析结果如表 1-1、1-2 所示。

表 1-1 工业分析

编号	水分 M_{ad} (%)	灰分 A (%)	挥发分 V (%)	固定碳
		A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad} (%)
准东煤样	9.20	5.59	30.42	44.82

(备注: 所有工业分析数据均为空气干燥基 (ad))

表 1-2 元素分析

样品编号	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
准东煤样	81.23	4.03	13.67	0.72	/

1.2 固体核磁共振光谱实验 (^{13}C -NMR)

使用固体核磁共振谱仪, 配备 3.2 mm 双共振变温 (DVT) 探头, 在 MAS 模式下以 10 kHz 旋转频率采集谱图。采用 $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ 交叉极化 (CP) 技术, CP 接触时间为 1.5 ms, 弛豫延迟时间 2 s, 采样时间 20 ms, 多次累加以提高信噪比。以金刚烷 (Adamantane) 为外标, 其亚甲基碳化学位移定为 38.56 ppm (297.2 K)。谱图用于识别煤中不同碳结构类型, 并通过分峰拟合提取相对含量, 为构建大分子模型提供结构参数。

1.3 X 射线光电子能谱测试分析

采用 X 射线光电子能谱仪, 以单色化 $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486.6\ \text{eV}$) 为激发源, 在超高真空下采集 C 1s、N 1s、O 1s、S 2p 高分辨谱。以污染碳 C 1s = 284.8 eV 校正荷电效应, 通过分峰拟合确定各元素化学态及相对含量, 用于解析煤表面官能团组成与杂原子键合环境。

2 结果与讨论

2.1 ^{13}C -NMR 分析

采用 Peakfit 软件对样品的 ^{13}C NMR 谱图进行拟合, 首先观察谱图的整体形态, 了解含有几个化学位点, 确定好基线后逐个分析每个峰。拟合结果如图 2-1 所示。通过分析图谱内各峰位的差异, 获得了对应不同碳骨架结构参数的化学位移值的相对分布情况。

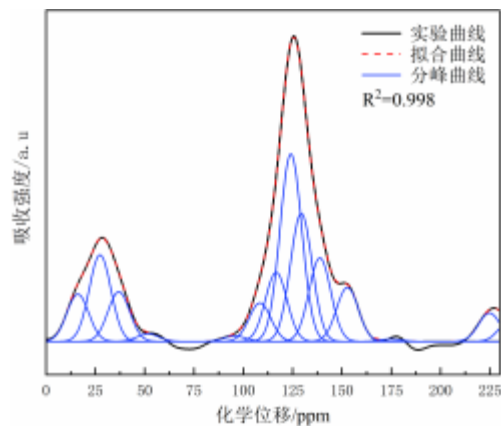


图 2-1 准东煤样 ^{13}C 核磁共振分峰拟合谱

如图 2-1 所示, 准东煤样的有机结构通过 ^{13}C NMR 图谱进行分析, 呈现三个主要峰区: 0~90 ppm 区间为脂肪碳; 90 ppm~165 ppm 区间为芳香碳; 165 ppm~230 ppm 范围则涵盖了羧基碳与羰基碳。煤中碳结构主要分为芳香碳和脂肪碳两大类。为了更精确地描绘准东煤碳骨架的结构特征, 采用计算桥周比、平均亚甲基链碳的数量、烷链的分支程度等结构参数来分析, 碳结构中桥碳和周碳比 X_{BP} , 对实验结果进行定量分析, 计算内容包括 f_{a} (总芳香碳率)、 f_{a}^{C} (羰基碳率)、 f_{a}^{H} (芳香环中的碳率)、 f_{a}^{N} (非质子化芳碳率)、 f_{a}^{H} (质子化芳碳率)、 f_{a}^{P} (氧接芳碳率)、 f_{a}^{S} (侧枝芳碳率)、 f_{a}^{B} (桥接芳碳率)、 f_{al} (总

脂肪碳率)、 f_{al}^* (甲基碳或季碳率)、 f_{al}^H (亚甲基或次甲基碳率)、 f_{al}^O (氧接脂肪碳率)。

各参数计算公式如下: 其中, 总芳香碳率 (Total Aromatic Carbon) 为羰基碳率和芳香环中的碳率之和:

$$f_a = f_a^C + f_a'$$

芳环中的碳率为非质子化芳碳率和质子化芳碳率之和: $f_a' = f_a'^N + f_a'^H$

非质子化芳碳率为氧接芳碳率、侧枝芳香碳率和桥接芳碳率之和:

$$f_a'^N = f_a'^P + f_a'^S + f_a'^B$$

总脂肪碳率为甲基碳或季碳率、亚甲基或次甲基碳率以及氧接脂肪碳率之和:

$$f_{al} = f_{al}^* + f_{al}^H + f_{al}^O$$

碳结构中桥碳和周碳比 X_{BP} , 反映了煤结构中芳香环缩合程度的平均值, 该参数可计算芳香簇的尺寸: $X_{BP} = f_a^B / (f_a^H + f_a^P + f_a^S)$

计算样品 12 个基本结构参数和 X_{BP} , 结果如表 2-1 所示。由计算结果可以看出, 该煤样芳香碳的含量较高, 其芳香环结合度高达, 说明其碳骨架结构主要以萘环为主, 含有少量的苯环和蒽环。

2.2 XPS 分析

采用 Advantage 软件对准东煤结构中 C1s、N1s、O1s 谱进行分峰拟合分析, 拟合结果如图 2-2 所示。碳、氮、氧元素的赋存形态和相对含量见表 2-2。

表 2-1 煤样的结构参数和 X_{BP}

样品	参数						
	f_a	f_a^C	f_a'	$f_a'^N$	$f_a'^H$	$f_a'^P$	X_{BP}
原煤	75.69	13.06	62.63	26.18	36.45	5.32	
	f_a^S	f_a^B	f_{al}	f_{al}^*	f_{al}^H	f_{al}^O	0.25
	8.23	12.54	24.31	4.73	13.62	6.75	

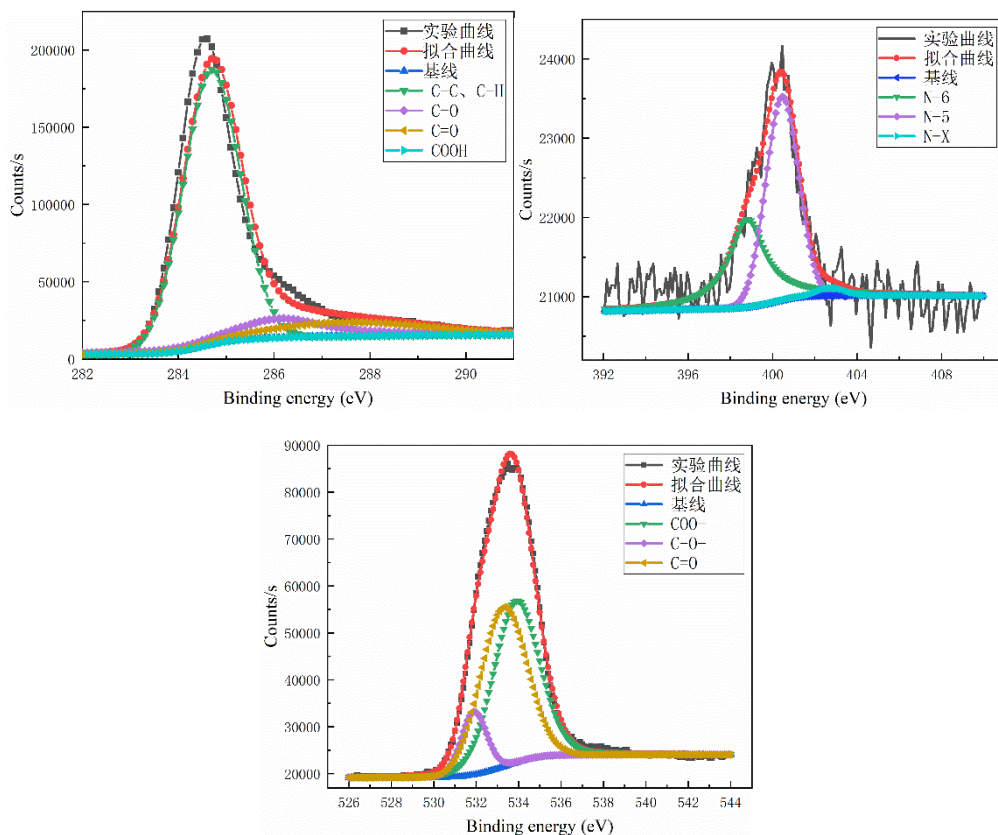


图 2-2 C、N、O 元素的 XPS 拟合图

XPS 全谱表明准东煤表面 C、O、N、S 相对原子百分数依次为 74.1 %、22.1 %、0.7 %、0.3 %。C 1s 高分辨谱可解卷积为 4 个子峰：284.8 eV 处 C-C/C-H 占 74.1 %，286.1 eV 处 C-O 占 11.7 %，287.5 eV 处 C=O 占 10.4 %，289.2 eV 处 COO- 占 3.5 %；O 1s 谱显示 C-O (533.3 eV)、C=O (531.9 eV) 与

COO- (533.9 eV) 依次贡献 38.4 %、22.5 %与 39.0 %；N 1s 谱以吡咯氮 (N-5, 400.5 eV, 56.9 %) 为主，吡啶氮 (N-6, 398.8 eV, 41.3 %) 及氮氧化物 (N-X, 402.8 eV, 1.8 %) 少量共存；S 的含量太少，不纳入分析。综上，煤表面以芳香/脂肪碳骨架为主，含氧官能团丰富，氮主要嵌入芳环体系。

表 2-2 煤样中 C、O、N 元素存在形式及含量

样品	含碳结构 (%)				含氧结构 (%)			含氮结构 (%)		
	C-C C-H	C-O	C=O	-COO-	COO-	C=O	C-O-	N-6	N-5	N-X
准东原煤	74.1	11.7	10.4	3.5	39	22.50	38.40	41.30	56.90	1.80

2.3 煤分子片段构建

2.3.1 分子片段构建

在元素分析约束下，首先将实验原子比归一化为 $C_{100}H_{59}NO_{13}$ ($M \approx 1482.5 g \cdot mol^{-1}$)，作为后续片段组装的原子数目上限。芳香单元的选择以 ^{13}C -NMR 芳碳率 $f_a=75.7\%$ 及桥周碳比 $XBP=0.25$ 为判据：当 $XBP=0.25$ 时，萘环理论桥/周碳比恰为 0.25，与实验值偏差 $<2\%$ ，故以萘为最小重复单元；同时引入苯、蒽环微调尺寸分布，使理论 XBP 收敛至 0.25，最终确定芳香片段组合为 2 苯-5 萘-1 蒽-1，共 9 个芳环，占总碳 75 个，严格匹配 NMR 芳碳份额^[9]。

脂肪片段的构建直接耦合 ^{13}C -NMR 分峰定量：总脂碳 25 个，按化学位移划分为脂甲基 4、芳甲基 2、亚甲基 10、次甲基 5、氧接脂碳 4，对应面积占比 16%、8%、40%、20%、16%，与实验误差 $<1.5\%$ ；

亚甲基为主链，甲基、次甲基为支化或终端，芳甲基用于连接芳环，氧接脂碳则嵌入醚、羟基位点，实现链长与官能团双重约束。

杂原子位点由 XPS 高分辨峰面积反向指派：氧 13 个，其中 4 个归入 2 个边缘羧基 (COO-，533.9 eV，面积 39%)，3 个进入芳环醌/酮羰基 (C=O，531.9 eV，22.5%)，其余 6 个以酚羟基 (5 个) 与脂肪醚 (1 个) 形式满足 C-O 峰 (533.3 eV，38.4%)；氮 1 个，依据 N-5 占比 56.9% 构建为吡咯型五元氮杂环并合于萘单元；硫因含量 $<0.3\%$ 且以噻吩形式存在，在本片段中忽略不计。使用 ChemDraw 软件绘制准东煤分子 2D 预测模型结构，通过分子结构的调整连接方式和连接单元，最终确定准东煤分子 2D 结构式，如图 2-3 所示，构建过程如图 2-4 所示。

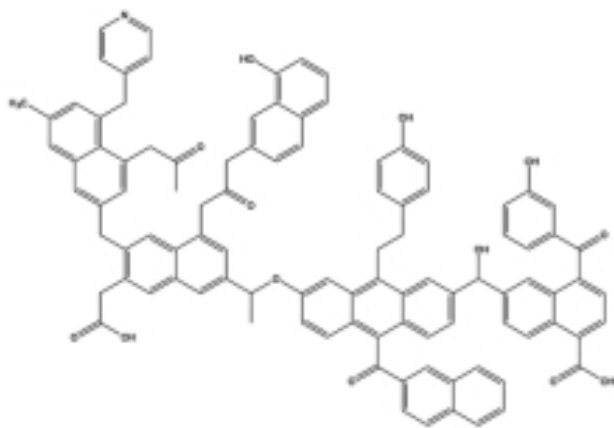


图 2-3 准东煤样平面分子模型

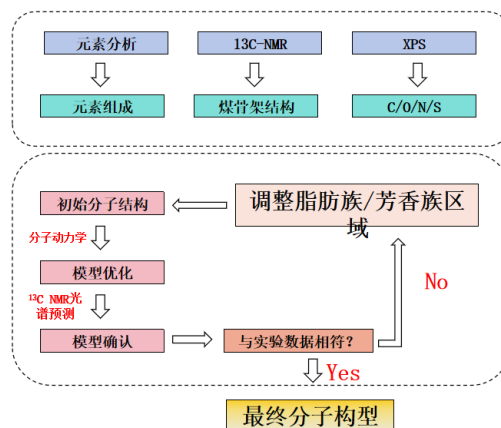


图 2-4 分子模型构建流程

3 结论

本研究通过工业/元素分析、固体 ^{13}C -NMR 和 XPS 实验对准东煤进行多尺度结构解析, 在严格满足元素组成、芳碳率 75.7 %、桥周碳比 0.25 及表面官能团定量分布的三重约束下, 构建出平面大分子模型 $\text{C}_{100}\text{H}_{59}\text{NO}_{13}$, 实现了对低灰高挥发分准东煤“芳香簇-脂肪链-杂原子”微观结构的构建, 该模型中萘环主导的芳香结构、丰富的边缘含氧官能团及吡咯氮杂环等结构特征, 可用于模拟研究热解自由基路径、燃烧反应活性及碱金属吸附行为, 为煤清洁利用的机理分析与工艺优化提供结构层面的理论依据。

参考文献

- [1] 曾强, 李根生, 董敬宣, 等. 新疆煤炭资源开采典型生态环境问题及对策[J]. 矿业安全与环保, 2017, 44(01): 106-110.
- [2] 杨创, 李聪聪. 新疆准东煤田煤质特征及绿色开发利用方向[J]. 陕西煤炭, 2022, 41(04): 85-89.

- [3] 赵玉栋. 新疆吐鲁番市煤炭资源开发利用现状及问题分析[J]. 中国煤炭, 2022, 48(01): 10-15.
- [4] 洪迪昆, 刘亮, 操政, 等. 五彩湾煤热解的反应分子动力学研究[J]. 煤炭学报, 2019, 44(S1): 271-277.
- [5] 肖旻, 叶星星, 刘昆华, 等. 二次氧化煤自燃过程关键官能团的转变规律[J]. 煤炭学报, 2021, 46(S2): 989-1000.
- [6] 柴双奇, 曾强. 基于量子化学的准东五彩湾煤分子结构模型构建与特征分析[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4504-4516.
- [7] 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(04): 391-399.
- [8] 格丽玛, 李洋, 廉冰. 新疆煤炭开发的辐射环境监管现状及对策探讨[J]. 干旱环境监测, 2024, 38(03): 140-144.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS