

平朔煤泥性质分析及煤分子模型构建

刘强^{1,3,4}, 李懿江², 平安^{1,3,4}, 史英祥^{1,3,4}

1. 中煤天津设计工程有限责任公司, 天津 300120;
2. 太原科技大学 机械工程学院, 山西 太原 030024;
3. 中煤(天津)地下工程智能研究院, 天津 300120;
4. 中煤(天津)矿山科技有限责任公司, 天津 300120

中图分类号: TD94 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)03-0117-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.03.009

摘要 煤的化学成分从根本上决定了其转化和利用途径。煤分子模型的建立与模拟可以降低实验成本和时间, 提高研究效率。复杂的成煤植物和沉积环境导致煤化学成分的复杂性, 因此准确构建能够真实反映煤物理化学性质的分子模型对开展煤炭清洁高效利用的研究至关重要。以山西平朔矿区煤泥为样本, 通过¹³C核磁共振波谱、傅里叶变换红外光谱、X射线光电子能谱研究了煤中C、O、N元素的赋存形式, 确定了各元素相对含量。结果表明, 平朔煤泥中煤不存在芳香甲基, 碳元素主要以单环、多环芳香碳形式存在, 氧元素主要以酯基、羟基等形式存在, 氮元素主要以吡啶型氮形式存在。根据煤质分析结果, 构建了分子式为C₁₃₆H₁₅₀O₁₈N₂的平朔煤分子模型。¹³C核磁共振波谱预测验证与密度验证结果表明, 模型谱线与实测谱线吻合度较高, 模型密度与煤实际密度仅相差0.019 g/cm³, 说明模型具有较好的代表性。这项研究为深入理解煤的化学结构提供了重要依据, 也为煤的高效清洁转化奠定了理论基础。

关键词 平朔; 煤泥; ¹³C核磁共振波谱; 傅里叶变换红外光谱; X射线光电子能谱; 分子模型

引言

2024年我国煤炭产量达47.6亿t, 在我国能源生产和消费结构中占据重要地位。低阶煤广泛分布于内蒙古、山西、新疆等地, 占我国煤炭资源储量的40%以上, 其清洁高效利用对推进现代化煤炭产业体系建设, 实现煤炭行业绿色低碳转型和高质量发展有着重要的作用。

山西省平朔矿区是中国重要的煤炭生产基地之一, 中煤平朔集团现有年生产能力2000万t以上的特大型露天矿5座, 配套选煤厂6座, 其煤种以弱黏煤、长焰煤等低变质程度煤为主, 具有低硫、低灰、高热量的显著优势, 是优质的化工煤、动力煤原料。平朔各选煤厂入洗煤中煤泥产量约10%~20%, 以往实践中, 煤泥往往因为灰分过高而作为洗选副产品, 与动力煤掺烧使用, 但随着“双碳”目标的提出与煤炭洗选技术的进步, 平朔煤泥的高值

化利用越来越受到重视。

在原子和分子尺度上, 对原煤及煤泥中煤的结构与性质进行研究是实现其清洁高效利用的重要前提条件。夏炎等人^[1]分析了宁夏不同矿区煤的碳结构差异, 结果表明随着煤化程度的增高, 宁夏煤脂肪结构含量降低, 芳香度参数迅速增大, 脂肪烃侧链快速脱落, 生烃潜力参数A变小。王雷雷等人^[2]研究了4种不同等级炼焦煤的碳结构, 并讨论了碳结构对成焦过程及焦炭质量的影响, 为焦化厂进行同类煤替代炼焦提供了理论指导。于佳晨^[3]使用气相色谱分析了煤的液化产品组成, 对高低阶煤的结构进行研究, 揭示了其热解挥发物反应产物形成机制, 为解决煤热解过程中挥发物的结焦反应调控问题奠定了基础。

随着分子动力学模拟方法的普及, 通过研究模型化合物分析特定条件下的煤的反应机制成为一种常用的研究方法。郭伟^[4]根据煤的元素赋存形式

收稿日期: 2025-03-02

基金项目: 国家自然科学基金企业创新发展联合基金重点支持项目(U24B20198)

作者简介: 刘强(1981—), 男, 河北成安人, 工学学士, 高级工程师, 主要从事煤炭清洁高效利用方面研究工作, E-mail: 1739944072@qq.com。

通信作者: 平安(1995—), 男, 辽宁抚顺人, 博士, 工程师, 主要从事煤炭清洁高效利用方面研究工作, E-mail: padyx@qq.com。

分析结果,基于 LAMMPS 软件中 ReaxFF 力场构建了陕北富油煤的分子模型,并借助分子模拟手段研究了其热解性质,分析了富油煤热解反应机理,阐明了富油煤中富氢结构与热解提油产物分布关联机制。赵佳佳^[5]使用分子模拟方法研究了 SiO₂-H₂O 纳米流体对煤润湿性的影响机理,为深部矿井煤层注水和粉尘防治技术提供了理论支撑。

煤主要由 C、H、O 等元素组成。早期煤分子结构研究通过化学手段分析上述元素的含量及赋存形式^[6],从而获取煤分子结构中含氧官能团的结构和数量等信息。这些方法可以较为精确地反映煤中各官能团的含量,从而构建煤的分子结构,但也存在操作复杂、反应时间长等问题。随着理论物理学与高精度分析设备的发展,现代物理仪器的分析范围及精度都得到了大幅提升。¹³C 核磁共振(¹³C NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等物理仪器可以快速精确地对煤的分子结构进行定性/定量分析^[7],通过各仪器分析结果间的互相比对可以更精准地构建煤的分子结构^[8]。因此,仪器分析法逐渐取代了化学分析法,成为煤分子结构研究领域首选的研究方法。

现有研究中,未见与平朔煤泥性质研究与模型构建的报道。为了更好地利用平朔煤泥,本文使用¹³C NMR、FTIR 等手段从原子/分子尺度上揭示了平朔煤泥的碳结构与主要元素赋存形式。在此基础上,构建了平朔煤泥的分子模型,采用分子模拟方法对模型进行优化,并采用¹³C NMR 谱线预测验证、密度验证的方式对模型的正确性进行了验证。这项研究从微观尺度上阐明了平朔煤泥的基本性质,为深入研究平朔煤泥在反应过程中微观结构演变规律及机理提供了理论模型,对于指导平朔煤泥转化利用具有重要理论及实际意义。

1 煤泥基础性质及测试方法

1.1 煤的工业分析与元素分析

煤泥样品来自中煤平朔集团,采取的煤泥经缩分干燥后放入塑封袋待用。对样品进行了工业分析与元素分析,结果如表 1~表 3 所示。

表 1 平朔煤泥工业分析结果 /%

Table 1 Industrial analysis of Pingshuo coal slime

成分	M_{ad}	A_d	V_{ad}	FC_{ad}
含量	1.54	26.74	29.00	43.13

注: M_{ad} 空气干燥基水分; A_d 空气干燥基水分; V_{ad} 空气干燥基挥发分; FC_{ad} 空气干燥基固定碳。

表 2 煤泥元素分析结果 /%

Table 2 Element analysis of Pingshuo coal slime

C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{td}
78.55	5.03	13.36	1.33	1.26

注: C_{daf} 干燥无灰基碳元素含量; H_{daf} 干燥无灰基氢元素含量; O_{daf} 干燥无灰基氧元素含量; N_{daf} 干燥无灰基氮元素含量; S_{td} 煤中全硫含量。

表 3 煤泥硫元素分析结果 /%

Table 3 Sulfur elements forms in Pingshuo coal slime

$S_{t,ad}$	$S_{p,ad}$	$S_{s,ad}$	$S_{o,ad}$
1.26	1.01	0.15	0.11

注: $S_{t,ad}$ 煤中全硫含量; $S_{p,ad}$ 硫铁矿硫含量; $S_{s,ad}$ 硫酸盐硫含量; $S_{o,ad}$ 有机硫含量。

从表 1~表 3 可知,该煤泥灰分较高,达到了 26.74%;煤中氧含量较高,达到了 13.36%,并存在一定量的硫、氮元素。硫元素主要以硫铁矿形式的无机硫存在,有机硫含量仅为 0.11%。为避免矸石对后续检测分析的影响,使用浮沉实验方法从煤泥中分离了-1.3 g/cm³的轻产物用于后续表征。经化验,这部分煤泥的灰分(A_{ad})为 5.31%。

1.2 ¹³C 核磁共振波谱分析

¹³C 核磁共振波谱仪(¹³C NMR)是分析煤中碳元素结果最有效的方法之一。分析测试在高分辨率的 Bruker advance III 400 WB 光谱仪上进行。测试中使用了标准的 CPMAS 三共振探头。使用魔角旋转(MAS)的线性缩小方法和交叉极化(CP)的信号/噪声增强技术增强仪器的定量测量准确性。测试频率为 100.63 MHz,CP 接触时间为 2 ms,弛豫时间为 3 s,测试过程中旋转频率保持在 8 kHz。

1.3 傅里叶变换红外光谱仪分析

傅里叶变换红外光谱(FTIR)通过对干涉后的红外光进行傅里叶变换实现对样品表面性质的检测,广泛用于地矿、石油、能源行业的定性定量分析。傅里叶变换红外光谱(FTIR)可以分析煤泥表面的含氧官能团种类及相对含量。测试在 Nicolet is5 红外光谱仪上进行。测试前首先进行样品制备,将样品(约 1 mg)在研钵中与 KBr(100 mg)充分研磨,并在灯下烘烤以减少水分的影响,然后在 20 MPa 的压样机中进一步压制 1 min,以获得样品薄片。分析时将样品薄片置于分析室中,在 4 000~400 cm⁻¹范围内扫描 16 次,扫描分辨率为 4 cm⁻¹。

1.4 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱(XPS)基于光电效应,通过

使用特定能量的 X 射线激活样品光电子, 从而得到光电子能谱图用于分析样品表面性质。本文使用 XPS(ESCALAB 250Xi.USA)对煤表面含氧官能团与氮元素赋存形式进行分析, 确定煤泥表面碳氧官能团的相对含量及各种含氮官能团相对含量。辐射源采单色化铝阳极靶, 束斑尺寸为 900 μm 。测试中的通过能量为 20.00 eV, 能量步长为 0.05 eV, 采用 C 1s 主峰(284.8 eV)来校准结合能位置。

2 主要元素赋存形式与相对含量分析

2.1 碳元素分析

使用 ^{13}C NMR 对煤泥的碳结构进行分析, 结果如图 1 所示。 ^{13}C NMR 图谱的 $0\sim50\times10^{-6}$ 处可反映煤中脂肪族碳的结构, $(50\sim100)\times10^{-6}$ 处可反映煤中氧-脂肪族碳的结构, $(100\sim160)\times10^{-6}$ 处可反映煤中芳香族碳的结构, $(160\sim200)\times10^{-6}$ 处可反映煤中羧基的结构^[9-11]。第一个峰的分布范围在 $0\sim70\times10^{-6}$ 之间, 这说明煤泥中存在一定量的氧-脂肪族碳结构。在 $(160\sim200)\times10^{-6}$ 之间没有显著的峰出现, 这说明煤泥中所含的 C=O 双键的羧基较少^[12]。

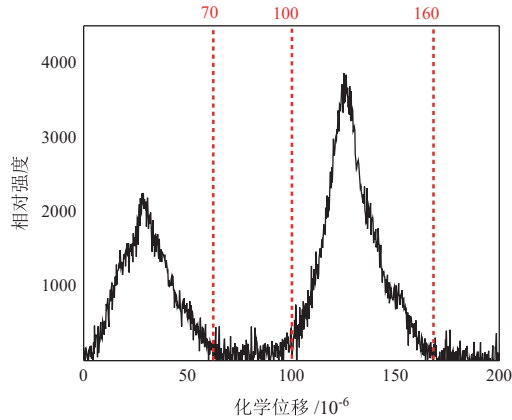


图1 ^{13}C NMR 测试结果
Fig. 1 ^{13}C NMR spectrum of Pingshuo coal slime

对 $0\sim70\times10^{-6}$ 处和 $(100\sim160)\times10^{-6}$ 处两个峰分别进行了分峰拟合, 确定了煤泥中各碳结构的相对含量, 结果如图 2、表 4、表 5 所示。结果表明, 芳香碳是平朔煤泥的主要结构, 芳香碳中的质子化芳香碳的含量为 66.27%, 这表明质子化芳香碳构成了煤的基本骨架结构^[13]。14.20% 的芳香碳以桥碳的形式存在, 这说明芳香碳中存在萘和蒽等多环的形式^[14]。烷基化芳香碳含量为 7.66%。这表明除桥碳外, 煤中的芳香结构也通过烷烃链相互交联。煤泥中脂肪甲基含量显著小于亚甲基与次甲基的含量, 这说明煤泥的碳结构中存在一定的脂肪链结构。煤中

芳香甲基含量会随变质程度增加逐渐降低, 由于本次使用的煤泥样品具有一定的变质程度, 因此煤中不存在芳香甲基^[15]。然而, 煤中含有一定的氧元素以氧-脂肪碳或氧-芳香碳的形式存在, 这与平朔煤泥属于中低阶变质煤的事实相符。

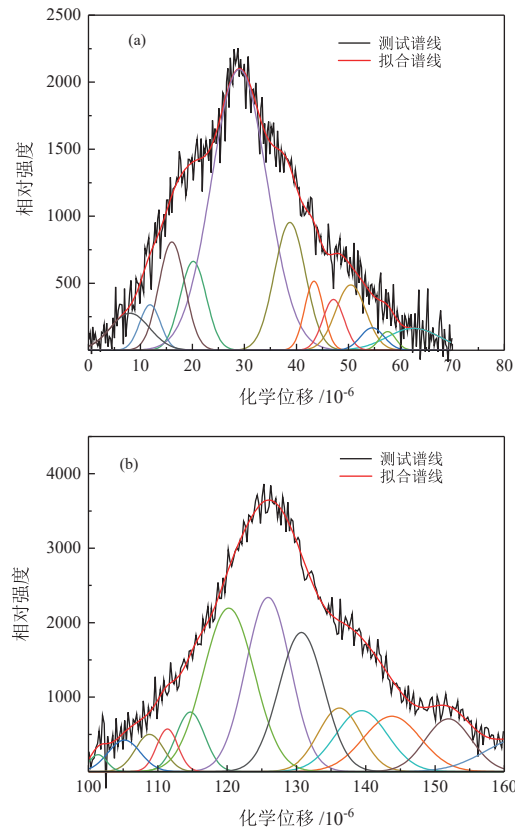


图2 ^{13}C NMR 分峰拟合结果
Fig. 2 Peak fitting results of ^{13}C NMR spectrum

表 4 $0\sim70\times10^{-6}$ 峰的分峰拟合结果
Table 4 Peak fitting results of $0\sim70\times10^{-6}$ ^{13}C NMR spectrum

化学位移 / 10^{-6}	峰归属	峰数量	峰面积	峰面积占比/%
0~22	脂肪甲基	4	13 558	22.54
22~26	芳香甲基	/	/	/
26~37	亚甲基	2	35 184	46.64
37~50	次甲基	1	2 333	19.00
50~100	氧-脂肪碳	5	9 068	11.82
合计		12	60 143	100.00

2.2 含氧官能团分析

平朔 FTIR 测试结果如图 3 所示。在煤的 FTIR 图谱中, $3\,450\sim3\,000\text{ cm}^{-1}$ 反映煤表面羟基赋存形式; 波数在 $2\,980\sim2\,800\text{ cm}^{-1}$ 区间的峰主要为煤表面的脂肪烷烃结构; 波数在 $1\,800\sim950\text{ cm}^{-1}$ 区间

表 5 (100~160)×10⁻⁶ 峰的分峰拟合结果
Table 5 Peak fitting results of (100~160)×10⁻⁶ ¹³C NMR spectrum

化学位移 /10 ⁻⁶	峰归属	峰数量	峰面积	峰面积占比/%
100~130	质子化的芳香碳	8	66 557	66.27
130~140	桥碳	2	14 264	14.20
140~148	烷基化芳香碳	1	7 690	7.66
148~163	氧-芳香碳	2	11 921	11.87
合计		13	100 433	100.00

的峰主要为煤表面的含氧官能团; 950~400 cm⁻¹ 的峰主要为煤的芳香结构^[16-17]。由于芳香结构已通过¹³C NMR 进行了表征, 因此不再使用 FTIR 数据进行重复分析。另外, FTIR 测试结果中水分将会对羟基峰造成一定影响, 因此只使用 1 800~950 cm⁻¹ 区间的分析结果表征煤表面的含氧官能团赋存情况。

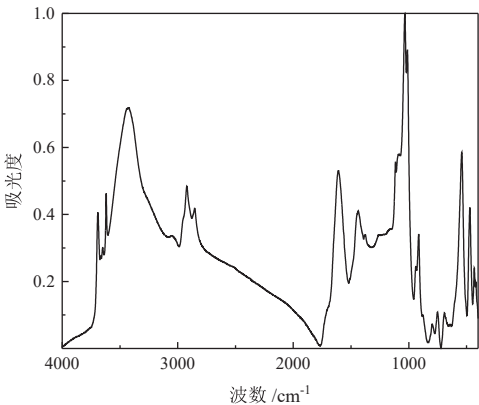


图3 平朔煤泥 FTIR 测试结果
Fig. 3 FTIR spectrum of Pingshuo coal slime

图 4、表 6 给出了 2 980~2 800 cm⁻¹ 区间的分峰拟合结果。可以看出, 该区间主要存在 CH₃ 反对称伸缩峰、CH₂ 反对称伸缩峰、CH₃ 对称伸缩峰、CH₂ 对称伸缩峰。CH₃ 峰的峰面积为 21.79%, CH₂ 的峰面积为 78.21%, 这与¹³C NMR 测试结果相互验证, 表明煤泥表面存在长链脂肪烷烃结构, 这些结构可能作为侧链存在, 也可能起到连接芳香环的作用。

图 5、表 7 给出了 1 800~950 cm⁻¹ 处的分峰拟合结果, 可以看出煤泥表面存在多种醇类、酚类等含氧官能团, 芳香酯类含氧官能团的相对含量最高, 其相对含量达到了 17.14%, 同时煤泥表面还含有较为丰富的酚类与醇类, 其相对含量分别达到了 15.02% 和 12.00%。煤泥表面的脂肪醚含量较少, 其相对含量仅有 5.61%。此外由于煤泥中不可避免地含有矸石, 因此在该区间也存在一定的无机盐峰。

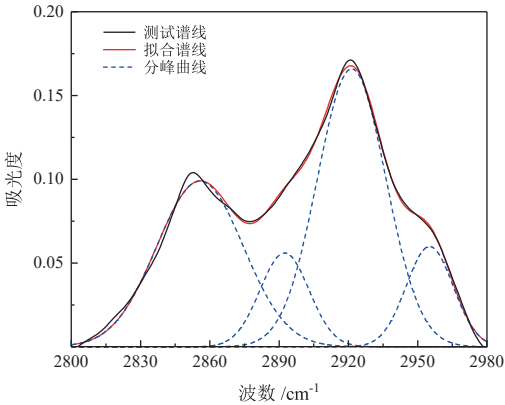


图4 2 980~2 800 cm⁻¹ 分峰拟合结果
Fig. 4 Peak fitting results of 2 980~2 800 cm⁻¹ FTIR spectrum

表 6 2 980~2 800 cm⁻¹ 分峰拟合结果
Table 6 Peak fitting results of 2 980~2 800 cm⁻¹ FTIR spectrum

波数/cm ⁻¹	峰归属	峰宽	峰面积占比/%
2 955	CH ₃ 反对称伸缩	23.92	11.02
2 921	CH ₂ 反对称伸缩	34.93	44.61
2 892	CH ₃ 对称伸缩	24.99	10.77
2 855	CH ₂ 对称伸缩	44.13	33.60
合计			100.00

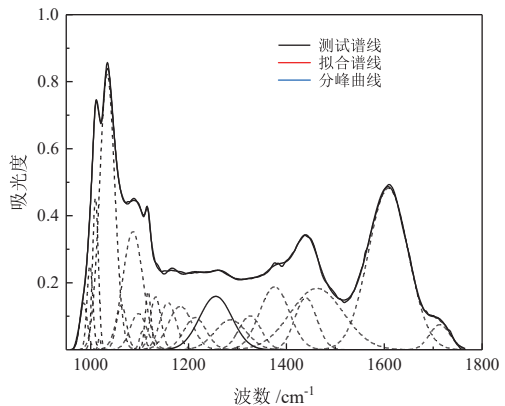


图5 1 800~950 cm⁻¹ 分峰拟合结果
Fig. 5 Peak fitting results of 1 800~950 cm⁻¹ FTIR spectrum

为了进一步确定各种碳氧官能团的相对含量, 为平朔煤泥分子模型的构建提供可靠支撑, 使用 XPS 分析了平朔煤泥表面碳氧官能团的相对含量, 结果如图 6、表 8 所示。

从分峰拟合的结果来看, 煤泥样品表面含有较多的含氧官能团, 其相对含量达到了 36.01%, 这些官能团将对药剂在煤泥表面的吸附行为及煤泥的浮选行为产生显著影响。在这些官能团中, C-O 形式的碳的相对含量为 23.44%, 结合 FTIR 结果可知, 这些碳主要以酚、醇的形式存在, 少部分以醚的形

表 7 1 800~950 cm⁻¹ 分峰拟合结果

Table 7 Peak fitting results of 1 800~950 cm⁻¹ FTIR spectrum

波数/cm ⁻¹	峰归属	半峰宽	峰面积占比/%
1 713	羧酸羰基C=O伸缩	49.17	1.75
1 608	芳香族C-C伸缩	95.80	21.88
1 462	甲基、亚甲基	126.83	11.01
1 439	甲基、亚甲基	52.63	3.87
1 376	醇C-OH面内弯曲	71.10	6.34
1 325	醇C-OH面内弯曲	53.12	2.54
1 286	酚类C-OH伸缩	75.46	3.19
1 256	酚类C-OH伸缩	77.96	5.89
1 213	酚类C-OH伸缩	53.39	2.43
1 183	酚类C-OH伸缩	57.03	3.51
1 158	脂肪醚C-O	38.65	2.59
1 133	脂肪醚C-O	25.40	1.90
1 117	脂肪醚C-O	13.52	1.12
1 106	醇类C-OH伸缩	14.36	0.38
1 097	醇类C-OH伸缩	39.36	2.01
1 086	醇类C-OH伸缩	48.38	8.08
1 063	醇类C-OH伸缩	23.97	1.53
1 034	芳香酯类C-O伸缩	36.11	14.08
1 018	芳香酯类C-O伸缩	6.22	0.11
1 010	芳香酯类C-O伸缩	13.76	2.95
998	无机盐类	13.76	1.64
985	无机盐类	18.00	1.20
合计			100.00

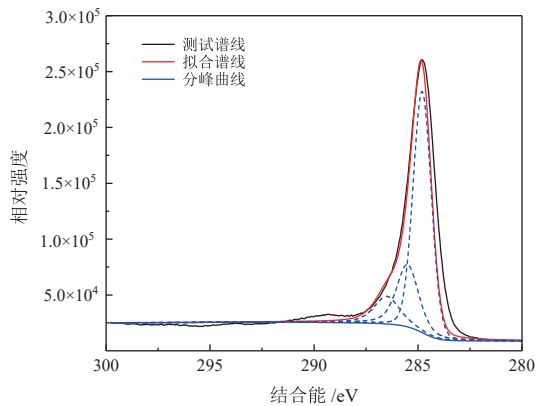


图6 C 1s 峰的分峰拟合结果
Fig. 6 Peak fitting results of C 1s

式存在。C=O 的相对含量为 12.57%, 结合 FTIR 分析结果可知, 这些官能团主要以芳香酯的形式存在。

2.3 氮元素分析

元素分析结果表明, 煤泥中存在氮、硫元素, 由于有机硫含量仅为 0.11%, XPS 未获得有效数据, 因

表 8 C1s 峰的分峰拟合结果

Table 8 Peak fitting results of C1s

峰归属	峰位置/eV	半峰宽	峰面积	峰面积占比/%
C-C	284.8	1.02	245 623.31	63.99
C-O	285.5	1.25	89 976.52	23.44
C=O	286.5	1.45	48 208.40	12.57
合计			383 801.23	100.00

此仅使用 XPS 对煤泥中氮元素的存在形式进行分析。校准后的测试及分峰拟合结果如图 7、表 9 所示。

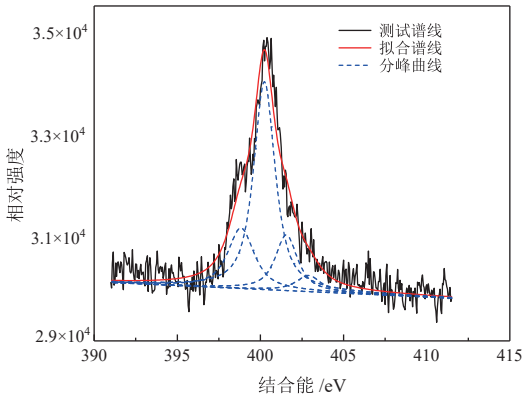


图7 N1s 峰的分峰拟合
Fig. 7 Peak fitting results of N1s

表 9 N1s 峰的分峰拟合结果

Table 9 Peak fitting results of N1s

峰归属	峰位置/eV	半峰宽	峰面积	峰面积占比/%
吡啶	398.8	1.9	3 255.69	20.82
吡咯	400.2	1.5	9 052.73	57.88
季氮	401.6	1.6	2 516.31	16.09
氮氧化合物	402.9	1.8	815.01	5.21
合计			15 639.74	100.00

分析可得, 煤泥中氮元素以吡啶型氮、吡咯型氮、季氮型氮、氮氧化合物型氮存在^[18]。其中吡咯型氮是煤泥中氮元素的主要存在形式, 其相对含量达到了 57.88%。煤泥中同样含有一定量的吡啶型氮和季氮型氮, 二者相对含量分别为 20.82% 和 16.09%。煤泥中氮氧化合物型氮最少, 仅为 5.21%。

3 平朔低阶煤分子模型构建与验证

3.1 煤分子模型构建与优化

Gao 等^[19]的研究结果表明, 煤分子模型的相对分子质量在 2 000 左右时, 模型的代表性较好。因此假设煤分子模型的相对分子质量为 2 000。根据 C、H、O、N 元素的质量比约为 80 : 5 : 14 : 1, 可以

表 10 平朔煤结构参数

Table 10 Structural parameters of Pingshuo coal slime

质子化芳香碳参数 (f_{Ha})	芳香碳-氧参数 (f_{Pa})	烷基取代芳香碳参数 (f_{Sa})	芳香桥碳参数 (f_{Ba})	芳香环聚合度参数 (X_b)	脂肪侧链长度参 数(I)
66.27	11.87	7.66	14.20	0.166	0.279

推测模型分子式为 $\text{C}_{136}\text{H}_{150}\text{O}_{18}\text{N}_2$ 。根据 ^{13}C NMR 分析结果与 FTIR 结果, 计算平朔煤泥结构参数^[10, 20], 如表 10 所示。

根据煤结构参数计算结构, 在 136 个碳原子中, 84 个碳原子为芳香碳, 其余为脂肪碳。根据芳香碳的拟合结果, 可以确定煤分子中苯环数量为 5 个、萘环数量为 4 个、蒽环数量为 1 个。根据 FTIR 与 XPS 结果, 将 18 个氧原子分为芳香酯、酚类、醇类、醚类官能团, 各官能团数量依次为 3、6、4、2、2。模型中氮原子仅有两个, 因此用含量最高的吡咯型氮代表。得到的平朔煤二维分子模型如图 8a 所示。

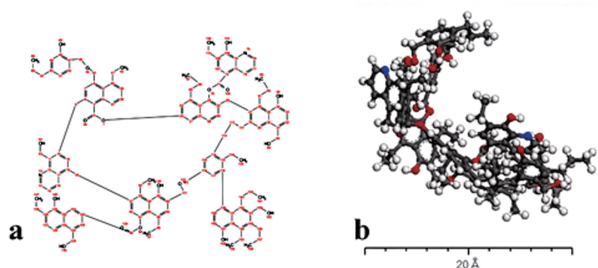


图 8 平朔煤分子模型

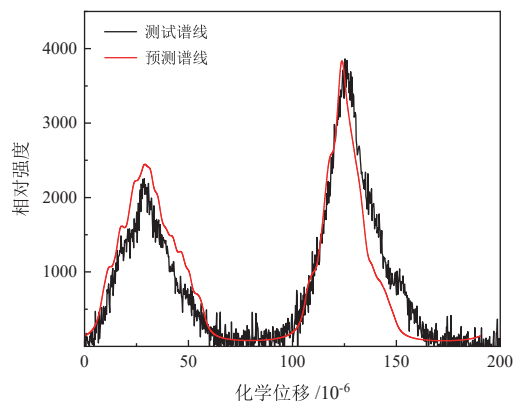
Fig. 8 Molecular model of Pingshuo coal

由于煤具有三维结构, 因此对模型的几何形状进行了优化, 优化使用 COMPASS III 力场, 加和方式为 Atom based, 原子电荷由力场自动指定, 计算精度选择为中等。几何优化完成后, 进行退火, 以获得势能最低的模型。退火循环 80 次, 初始温度为 300 K, 升温至 600 K 开始降温, 每次循环后执行一次几何优化^[21]。得到的最终模型如图 8b 所示 (图中 1 Å=0.1 nm)。可见煤分子中的脂肪族碳链和醚经过几何优化和退火后, 具有不同程度的弯曲和折叠, 以满足最低能量的要求。

3.2 煤分子模型的验证

3.2.1 ^{13}C NMR 谱线验证

对平朔煤分子模型的 ^{13}C NMR 谱线进行了预测, 并将其与实际测试获得的谱线进行对比^[22]。如图 9 所示, 可以看出, 模型预测谱线与测试谱线较为接近, 这表明模型较好地反映了平朔煤的结构性质特点。

图 9 平朔煤分子模型的 ^{13}C NMR 验证Fig. 9 ^{13}C NMR spectrum verification of Pingshuo coal slime molecular model

3.2.2 模型密度验证

参考 GB/T 217—2008《煤的真相对密度测定方法》对平朔煤测试煤样的密度进行了测定, 结果表明, 平朔煤泥的密度为 1.25 g/cm^3 。

使用分子模拟方法将 6 个煤分子模型构建为一个边长为 25.67 Å 的立方体晶胞。对构建的晶胞, 采用 COMPASS III 力场进一步进行能量最小化和退火模拟优化。退火循环 80 次, 初始温度为 300 K, 升温至 600 K 开始降温, 选择其中能量最低的晶胞模型进行几何优化。利用 Forcite 中的 Dynamic 模块, 在 Compass III 力场下对构建的晶胞模型在 NPT 系综中进行分子动力学计算以平衡模型密度。密度随时间变化曲线如图 10 所示, 可以看出, 经过 500 ps 的模拟后, 模型密度已趋于稳定, 得到最终的

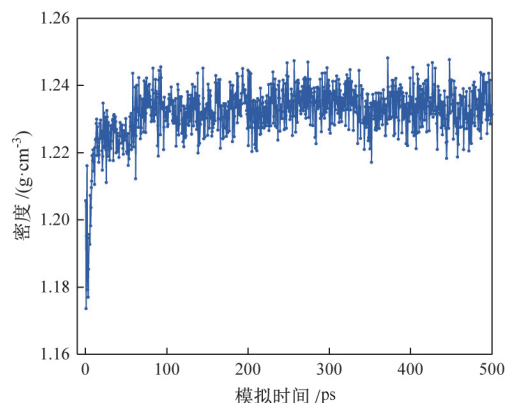


图 10 模型密度-时间曲线

Fig. 10 Density-time curve of the model

平衡密度为 1.231 g/cm^3 。这一数值与实测得到的 1.25 g/cm^3 非常接近,表明所构建的分子模型合理,具有较高的代表性。

4 结论

(1)平朔煤泥中氧元素含量较高,并存在一定量的硫、氮元素。煤中硫元素主要以硫铁矿形式的无机硫存在,有机硫含量仅为 0.11%。

(2)碳元素分析结果表明,煤泥中不存在芳香甲基,少量氧-脂肪碳或氧-芳香碳表明平朔煤泥符合中低变质煤一般特征。芳香碳含量高于脂肪碳含量,是碳元素的主要存在形式。芳香碳主要以萘环和蒽环的形式存在,其与碳元素起到了连接芳香环的作用。

(3)平朔煤泥含有羟基、酯基、醚基等多种含氧官能团,其中酯类官能团含量最高,其次是酚类和醇类,醚类官能团最少。根据碳-氧元素的成键形式,C-O 与 C=O 键的比例约为 2:1。平朔煤中氮元素主要以吡啶型氮的形式存在,占总氮元素的 57.88%,也存在少量吡咯型氮、季氮型氮、氮氧化合物型氮。

(4)根据煤质分析结果构建了平朔煤分子模型,模型分子式为 $\text{C}_{136}\text{H}_{150}\text{O}_{18}\text{N}_2$ 。模型具有典型芳香环结构,含有 5 个苯环、4 个萘环及 1 个蒽环。模型经优化后呈现层片状结构。经 ^{13}C NMR 谱线预测验证与密度验证,模型有较好代表性。

参考文献:

- [1] 夏炎,许睿,路学忠,等.宁夏煤的分子结构演化特征[J].西安科技大学学报,2024,44(5): 924-933.
XIA Y, XU R, LU X Z, et al. Molecular structure evolution characteristics of coals in Ningxia Hui Autonomous Region[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2024, 44(5): 924-933.
- [2] 王雷雷,赵丹,刘丹丹,等.炼焦煤结构性性质分析及同类煤种替换对配煤焦炭质量影响研究[J].煤炭转化,2024: 1-20[2024-12-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/14.1163.TQ.20240626.1323.002.html>.
WANG L L, ZHAO D, LIU D D, et al. Study on structural properties of coking coal and influence of coals in similar category replacement on quality of coal blending coke[J]. Coal Conversion, 2024: 1-20[2024-12-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/14.1163.TQ.20240626.1323.002.html>.
- [3] 于佳晨.中低阶煤的键合结构对液化与热解反应影响的研究[D].北京:北京化工大学,2024.
YU J C. Effect of the bonding structure of low and medium rank coals on direct liquefaction and pyrolysis[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.
- [4] 郭伟,杨盼曦,俞尊义,等.陕北富油煤分子模型构建及其热解提油分子动力学特性[J].煤田地质与勘探,2024,52(7): 132-143.
GUO W, YANG P X, YU Z Y, et al. Molecular modeling of tar-rich coals from northern Shaanxi and their molecular dynamic characteristics in the process of pyrolysis for tar extraction[J]. Coal Geology & Exploration, 2024, 52(7): 132-143.
- [5] 赵佳佳. $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体对煤润湿性的影响及其改性机理研究[D].贵阳:贵州大学,2024.
ZHAO J J. Effect of $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ nanofluid on coal wettability and its modification mechanism[D]. Guiyang: Guizhou University, 2024.
- [6] 李焕同,邹晓艳,张卫国,等.陕南地区中煤阶煤分子结构演化特征[J].西安科技大学学报,2023,43(6): 1118-1127.
LI H T, ZOU X Y, ZHANG W G, et al. Molecular evolution of medium rank coal in Southern Shaanxi[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2023, 43(6): 1118-1127.
- [7] 李雪萍,曾强.光谱分析在煤结构研究中的进展[J].光谱学与光谱分析,2022,42(2): 350-357.
LI X P, ZENG Q. Development and progress of spectral analysis in coal structure research[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(2): 350-357.
- [8] 崔馨,严煌,赵培涛.煤分子结构模型构建及分析方法综述[J].中国矿业大学学报,2019,48(4): 704-717.
CUI X, YAN H, ZHAO P T. A review on the model construction and analytical methods of coal molecular structure[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2019, 48(4): 704-717.
- [9] LIN B, ZHA W, LIU T. Experimental study on molecular structure differences between the tectonic coal and primary coal in Pingdingshan coalfield[J]. Vibrational Spectroscopy, 2019, 103.
- [10] CUI X, YAN H, ZHAO P, et al. Modeling of molecular and properties of anthracite base on structural accuracy identification methods[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1183: 313-323.
- [11] KELEMEN S R, AFEWORKI M, GORBATY M L, et al. Direct characterization of kerogen by x-ray and solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance methods[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(3): 1548-1561.
- [12] TAKANOHASHI T, KAWASHIMA H. Construction of a model structure for upper freeport coal using ^{13}C NMR chemical shift calculations[J]. Energy & Fuels, 2002, 16(2): 379-387.
- [13] KIDENA K, KATSUYAMA M, MURATA S, et al. Study on plasticity of maceral concentrates in terms of their structural features[J]. Energy & Fuels, 2002, 16(5): 1231-1238.
- [14] 范文科,丁立奇,王安民.鱼卡煤田褐煤腐植组和惰质组的分子结构差异与模型构建[J].煤炭技术,2024,43(10): 274-277.
FAN W K, DING L Q, WANG A M. Molecular structure differences and model construction between huminite and

- inertinite in lignite in Yuqia Coalfield[J]. Coal Technology, 2024, 43(10): 274–277.
- [15] ERDENETSOGT B, LEE I, LEE S K, et al. Solid-state C-13 CP/MAS NMR study of Baganuur coal, Mongolia: Oxygen-loss during coalification from lignite to subbituminous rank[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 82(1/2): 37–44.
- [16] 黄金山. 淮北烟煤分子模型构建及润湿性能研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2024.
- HUANG J S. Molecular modeling and wettability study of Huaibei bituminous coal[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2024.
- [17] 温志辉, 方智银, 赵延霞, 等. 无烟煤分子模型构建及优化方法研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2024, 20(4): 94–100.
- WEN Z H, FANG Z Y, ZHAO Y X, et al. Research on construction and optimization method of anthracite molecular model[J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2024, 20(4): 94–100.
- [18] PING A, XIA W, PENG Y, et al. Comparative filtration and dewatering behavior of vitrinite and inertinite of bituminous coal: Experiment and simulation study[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2021, 31(2): 233–240.
- [19] GAO B, WU C, SONG Y, et al. Structural characterization of high fidelity for bituminous and semi-anthracite: Insights from spectral analysis and modeling[J]. *Fuel (Guildford)*, 2022, 315: 123183.
- [20] SOLUM M S, PUGMIRE R J, GRANT D M. ¹³C solid-state NMR of argonne premium coals[J]. *Energy & Fuels*, 1989, 3(2): 187–193.
- [21] 夏阳超. 褐煤表面吸水机理及润湿性调控的分子模拟研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- XIA Y C. Molecular simulations on adsorption of water onto lignite surface and its wettability modification[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [22] 贾建波, 曾凡桂, 孙蓓蕾. 神东 2⁻² 煤镜质组大分子结构模型¹³C-NMR 谱的构建与修正[J]. 燃料化学学报, 2011(9): 652–657.
- JIA J B, ZENG F G, SUN B L. Construction and modification of macromolecular structure model for vitrinite from Shendong 2⁻² coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011(9): 652–657.

Properties Analysis and Molecular Modelling of Pingshuo Coal Slime

LIU Qiang^{1,3,4}, LI Yijiang², PING An^{1,3,4}, SHI Yingxiang^{1,3,4}

1. China Coal Tianjin Design Engineering Co., Ltd., Tianjin 300120, China;

2. School of Mechanical Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, Shanxi China;

3. China Coal (Tianjin) Underground Engineering Intelligent Research Institute, Tianjin 300120, China;

4. China Coal (Tianjin) Mining Technology Co., Ltd., Tianjin 300120, China

Abstract: The conversion and utilization are fundamentally determined by the chemical composition of coal. The establishment and simulation of coal molecular model can reduce the experimental cost and experimental time, and improve the research efficiency. However, the chemical composition of coal exhibited significant complexity due to the complex coal-forming plants and depositional environments. Therefore, the accurate construction of coal molecular models, which can truly reflect the physical and chemical properties of coal, is essential for the research of clean and efficient utilization of coal. In this study, the coal slime from Pingshuo mining area in Shanxi Province was used as the research object. The relative contents and specific chemical states of carbon (C), oxygen (O), and nitrogen (N) were analyzed by ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that Pingshuo coal slime does not contain any aromatic methyl groups. The carbon element mainly exists in the chemical form of mono- and polycyclic aromatic carbons. The oxygen element mainly exists in chemical forms such as ester group and hydroxyl group. The nitrogen element mainly exists in the chemical form of pyridine compounds. Based on the chemical analysis structure, the molecular model of Pingshuo coal slime was constructed. The molecular model of C₁₃₆H₁₅₀O₁₈N₂ was optimized by molecular simulation method, and the correctness of the model was verified by ¹³C NMR spectral line prediction verification and density verification. The ¹³C NMR spectrum prediction and density verification results showed that the model spectral line is in good agreement with the measured spectral line, and the difference between the model density and the actual density of coal is only 0.019 g/cm³, indicating that the model is well representative. This research provides a crucial molecular-level understanding of the coal's chemical architecture and establishes a robust theoretical foundation for developing efficient and clean coal conversion technologies.

Keywords: Pingshuo; coal slime; ¹³C NMR; FTIR; XPS; molecular model

引用格式: 刘强, 李懿江, 平安, 史英祥. 平朔煤泥性质分析及煤分子模型构建[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(3): 117–124.

LIU Qiang, LI Yijiang, PING An, SHI Yingxiang. Properties analysis and molecular modelling of Pingshuo coal slime[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2025, 45(3): 117–124.