

# 超临界 CO<sub>2</sub> 流体作用对不同煤阶煤有机组成和结构的影响机制

张小东<sup>1</sup>, 冀海军<sup>1</sup>, 亢红东<sup>2</sup>, 张硕<sup>1</sup>, 潘雨梁<sup>1,3</sup>

(1. 河南理工大学 能源科学与工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 山西省地质勘查局二一七地质队有限公司, 山西 大同 037000; 3. 山西沁盛煤层气作业有限责任公司, 山西 晋城 048012)

**摘要:** 为了查明超临界状态下的 CO<sub>2</sub> (ScCO<sub>2</sub>) 对煤有机组成和结构的影响规律, 开展了 ScCO<sub>2</sub> 对不同煤阶煤的萃取试验研究, 比较了萃取前后煤的主要官能团与大分子结构参数的差异, 探讨了 ScCO<sub>2</sub> 对煤中低分子化合物和有机结构的影响机制. 结果表明: 1) 煤的芳香结构中苯环取代方式有 4 种, 其中苯三取代占比最高, 且随着变质程度的增加, 该取代方式占比呈现下降趋势; ScCO<sub>2</sub> 对煤的苯三取代结构溶出效果最好, 在低阶煤中苯三取代结构受 ScCO<sub>2</sub> 流体大量溶出的影响其占比减小, 苯二取代、苯四取代和苯五取代在芳香结构中的占比相对增大, 而中高阶煤中苯三取代降低, 苯五取代增加. 2) 随煤变质程度的增加富氧指数 ( $I_2$ ) 呈下降趋势; ScCO<sub>2</sub> 萃取后, 中、低阶煤的含氧官能团相对含量减少, 而高阶煤的含氧官能团相对含量增加; ScCO<sub>2</sub> 萃取使得不同煤阶煤的脂肪链均缩短, 脂肪链长度 ( $I_3$ ) 减小, 富氢指数 ( $I_1$ )、脂碳率 ( $f_{al}$ ) 在中变质的 1/3 焦煤达到最大, 呈现先增后减的趋势. 3) ScCO<sub>2</sub> 作用后, 导致部分低分子化合物溶出, 引起各类官能团含量的变化, 但随煤阶增大其主要官能团类型变化不大; ScCO<sub>2</sub> 的萃取作用, 会使得煤的有机分子间的氢键发生断裂, 促使其有机大分子结构紊乱、疏松. 研究认为 ScCO<sub>2</sub> 作用后, 煤中主要官能团的变化是各类官能团与 ScCO<sub>2</sub> 的溶解作用以及化学吸附和化学反应等综合作用的结果.

**关键词:** 煤阶; ScCO<sub>2</sub>; 化学官能团; 大分子结构

**中图分类号:** TQ 531 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)01-0052-13

## Influence mechanisms of ScCO<sub>2</sub> action on the organic composition and structure of different rank coals

ZHANG Xiaodong<sup>1</sup>, JI Haijun<sup>1</sup>, KANG Hongdong<sup>2</sup>, ZHANG Shuo<sup>1</sup>, PAN Yuliang<sup>1,3</sup>

(1. School of Energy Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan, 454000, China;  
2. Shanxi Geological Survey Bureau 217 Geological Team, Datong, Shanxi, 037000, China;  
3. Shanxi Qinsheng Coalbed Methane Operation, Jincheng, Shanxi, 048012, China)

**Abstract:** In order to find out the influence of supercritical CO<sub>2</sub> (ScCO<sub>2</sub>) on the organic composition and structure of coal, experimental studies were carried out on the ScCO<sub>2</sub> extraction of different rank coals. Then, through comparing the differences in the main

收稿日期: 2024-09-09 修回日期: 2024-11-22 DOI: 10.13247/j.cnki.jcumb.2024.0429

基金项目: 国家自然科学基金项目(42172198, 42202210)

通信作者: 张小东(1971—), 男, 河南省焦作市人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事煤层气地质与工程、煤地质、煤地球化学等方面的研究.

E-mail: z\_wenfeng@163.com Tel: 13782827940

引用格式: 张小东, 冀海军, 亢红东, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体作用对不同煤阶煤有机组成和结构的影响机制[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(1): 52-64.

ZHANG Xiaodong, JI Haijun, KANG Hongdong, et al. Influence mechanisms of ScCO<sub>2</sub> action on the organic composition and structure of different rank coals[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(1): 52-64.

functional groups and macromolecular structure parameters of coal before and after extraction, the influence mechanism of ScCO<sub>2</sub> on the low molecular compounds and organic structure of coal was discussed. The results show that: 1) There are four types of benzene ring substitutions in the aromatic structure of coal, among which benzene trisubstitution accounts for the highest proportion, and the proportion of this substitution shows a decreasing trend with the increase of coal rank. ScCO<sub>2</sub> has the best effect on the benzene trisubstitution structure of coal, so the proportion of benzene trisubstitution structure in low-rank coal decreases under the influence of ScCO<sub>2</sub> fluid, while the proportion of benzene disubstituted, benzene tetrasubstituted and benzene pentasubstituted in the aromatic structure relatively increase. However, the benzene pentasubstitution in the aromatic structure of middle-and high-rank coals increase, with the proportion of benzene trisubstituents decreasing. 2) The relative content of oxygen functional groups ( $I_2$ ) shows a decreasing trend as the coal ranks increases. After ScCO<sub>2</sub> extraction oxygen functional groups in middle-rank and low-rank coals decreases, while oxygen functional groups in high-rank coals increase. ScCO<sub>2</sub> extraction causes a reduction in aliphatic chains ( $I_3$ ) of different rank coals, and the hydrogen-rich index ( $I_1$ ) and the aliphatic-carbon ratio ( $f_{al}$ ) reach the maximum values in 1/3 coking coals, with a trend of increasing first and then decreasing. 3) Under the influence of ScCO<sub>2</sub> fluids, some low molecular weight compounds are dissolved, thus causing changes in the content of various functional groups, but with the increase of the coal rank, the type of main functional groups does not change much. The extraction of ScCO<sub>2</sub> can break the hydrogen bonds among organic molecules of the coal which contribute to the disorder and relaxation of organic macromolecule structure. It was concluded that the changes of the main functional groups in coal after the action of ScCO<sub>2</sub> were the result of the combined effects of the solubilisation of various functional groups with ScCO<sub>2</sub>, as well as chemisorption and chemical reactions.

**Key words:** coal rank; ScCO<sub>2</sub>; chemical functional groups; macromolecular structure

煤是由大量官能团与化学键构成的复杂分子网络,其有机大分子结构主要由稠合芳香和氢芳香环簇的复杂大分子网络构成,且含有少量的脂肪族和杂原子侧链以及低分子化合物<sup>[1-5]</sup>. 正确认识煤的结构特征及其在形成过程中的变化规律,对于改善现有煤炭利用技术,实现煤炭的高效利用,发展新的煤炭利用技术与洁净利用具有重要意义<sup>[6-9]</sup>.

国内外学者利用有机溶剂萃取、混合溶剂萃取、超声振荡萃取等不同手段对煤结构进行了多方面的大量研究<sup>[10-13]</sup>. 由于超临界 CO<sub>2</sub> (ScCO<sub>2</sub>) 具有黏度低、表面张力小、溶解能力强等特点,近年来采用 ScCO<sub>2</sub> 萃取研究煤的组成和结构受到了广泛关注<sup>[14-18]</sup>. 文献[19]以高阶构造煤为研究对象,发现 ScCO<sub>2</sub> 作用会使不同破坏程度的高阶煤的碳网层间距  $d_{002}$  增大,而延展度  $L_a$ 、堆砌度  $L_c$  和芳香层数  $N_c$  呈减小趋势. 文献[20]研究表明,ScCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的共同作用,减小了低阶煤的面网间距,使网结构趋于紧凑,而对中高阶煤,使得无序

单元增加,面网间距增大. 文献[21]开展了 4 组不同变质程度煤的 ScCO<sub>2</sub> 体系与煤岩地球化学反应试验,研究了反应前后煤化学结构演化特征,探讨了煤化学结构演化的机理及其原因. 文献[22]研究发现,ScCO<sub>2</sub> 作用会引起煤中有机基团发生变化进而导致其化学结构改变,ScCO<sub>2</sub> 在高挥发性烟煤中引起的断键会通过加成和加聚反应形成新的脂肪族或芳香族化合物,这些过程增加了芳香族微晶的定向排列. 文献[23]探究了溶剂预处理后 ScCO<sub>2</sub> 对煤化学结构的影响,认为溶剂作用后煤的谱学特征变化不仅与溶剂性质有关,还与无机酸处理顺序有关,并由此使得官能团组成和大分子结构发生不同程度的改变,进而影响 ScCO<sub>2</sub> 对预处理煤的萃取效果. 文献[24-26]采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对不同变质程度煤的官能团进行了定量分析,发现随着煤变质程度加深,煤的芳香体度指数逐渐增加,含氧官能团逐渐减少,苯取代占比发生变化,煤中亚甲基多于甲基. 文献[27]对 2 种不同变质程度煤进行了表面化学结构

红外光谱分析,认为低变质程度煤中含氧官能团多于高变质程度煤,脂肪链支链减少,长度变短,且随着变质程度的提高,煤中芳香环的聚合程度增强.文献[28]基于傅里叶红外光谱对不同煤阶煤的官能团进行研究,分析认为随着煤的变质程度提高,煤的芳香化程度也越来越高,煤的芳香环缩合程度也越来越强.

目前对于  $\text{ScCO}_2$  反应对煤化学组成和结构的研究,多限于单种煤样或针对煤样的结构和组成研究方法较为单一,对于低、中、高 3 种煤阶煤的研究较少.本研究基于  $\text{ScCO}_2$  对长焰煤、1/3 焦煤、贫煤和无烟煤 4 种不同煤阶煤的萃取试验,借助 FTIR 和核磁共振碳谱( $^{13}\text{C}$ -NMR)测试手段,来查明  $\text{ScCO}_2$  对不同煤阶煤的组成和结构的影响.煤是由不同缩合程度的芳香环、杂环、侧链组成的化石能源,研究煤的有机结构对于了解煤的物理化学性质、提高煤的高值化利用有重要意义.相比于传统的有机溶剂, $\text{ScCO}_2$  具有高溶解能力、低黏度、低表面张力和无毒等特性,能够渗入煤的微小孔、微裂隙内,通过溶解、萃取的方式溶离低有机化合物,进而改变煤的有机结构和组成.同时, $\text{ScCO}_2$  也可与煤中的碳酸盐类等矿物反应,降低煤

的无机矿物含量,增大煤的孔隙性.由此可知,开展  $\text{ScCO}_2$  对煤组成和有机结构影响的研究对于煤的清洁化利用和  $\text{CO}_2$  地质封存具有理论意义.

## 1 煤样制备与试验方法

### 1.1 煤样制备

煤样采自陕西亭南矿区、河南平顶山矿区、山西长治霍尔辛赫矿区和山西沁水寺河矿区,均采于矿井新鲜工作面,煤类分别为长焰煤、1/3 焦煤、贫煤与和无烟煤,首先在实验室将煤样用球磨机粉碎,筛分出 0.25~0.85 mm 的煤样置入真空干燥箱中干燥,而后置于干燥器中以备后续试验测试使用.

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 超临界二氧化碳萃取试验

试验仪器为自制的 TC120-50 型超临界萃取仪.参数设置为:萃取压力(10.0±0.5)MPa,萃取温度(45.0±0.5)℃,萃取时间 100 h.每次用煤样 200 g,粒度 0.25~0.85 mm.为表述方便,分别用 CY,1/3J,PM,WY 表示各煤样,以“样品编号-C”表示对应编号的萃余煤,如 CY-C 表示长焰煤萃余煤,以下类同,各煤样的基本参数见表 1.

表 1 煤样的工业和元素分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of coal samples

样品编号	$R_{o,max}/\%$	工业分析/%				元素分析/%				
		$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{daf}$	$FC_{ad}$	$w(C)$	$w(H)$	$w(O)$	$w(N)$	$w(S)$
CY	0.63	2.80	9.00	27.21	72.79	70.29	3.73	9.78	0.97	0.10
1/3J	0.98	1.07	13.55	19.97	80.03	75.40	3.57	7.39	1.91	0.24
PM	1.65	0.78	8.42	13.14	86.86	81.43	2.76	3.25	4.58	0.30
WY	2.44	1.07	6.17	5.33	94.67	85.55	2.53	2.04	2.41	0.30
CY-C	0.60	2.94	10.28	27.14	72.86	76.12	3.80	10.42	3.73	0.13
1/3J-C	0.97	0.92	12.56	16.51	83.49	79.90	3.75	6.40	3.35	0.76
PM-C	1.65	0.85	7.19	13.21	86.79	84.59	3.05	3.34	4.92	0.29
WY-C	2.44	1.17	5.74	5.21	94.79	90.96	2.74	2.06	1.65	0.33

注: $R_{o,max}$  为镜质体反射率; $M_{ad}$  为空气干燥基水分; $A_{ad}$  为空气干燥基灰分; $V_{daf}$  为干燥基无灰基挥发分; $FC_{ad}$  为空气干燥基固定碳.

#### 1.2.2 傅里叶红外光谱测试

测试仪器为美国赛默飞公司生产的 Thermo Scientific Nicolet iS20 的红外光谱仪.试验参数:分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32 次,测试波数范围为  $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ .利用 OMNIC 软件对原煤及萃余煤中主要官能团的 FTIR 图谱进行分峰拟合计算,得到不同吸收峰的峰面积.结合文献[25-28]将煤的红外光谱主要吸收峰归属划分见表 2.

#### 1.2.3 核磁共振碳谱测试

测试仪器为 Bruker 公司生产的 AVANCE III 500 核磁共振仪.采用魔角旋转(MAS)、交叉极化(P-C)和 TOSS 边带抑制,主要参数:射频场强为 64 kHz,转子转速 4 kHz,大功率去耦质子道的频率为 400.119 MHz,碳氢交叉极化接触时间为 1.0 ms,循环延迟时间为 2 s,数据采集 1 024 次/组,累加次数 500,谱宽为 50 000 Hz.利用 Peakfit 软件

对原煤及萃余煤中主要官能团的<sup>13</sup>C-NMR 谱图进行了分峰拟合,结合文献[29-31]将煤的主要化学位移归属进行划分,如表 3 所示,并计算 NMR 的表征参数。

表 2 煤红外光谱的主要吸收峰归属

Table 2 Main absorption peaks attributed to the infrared spectrum of coal

吸收峰波动范围/cm <sup>-1</sup>	吸收峰归属	表征参数
3 650~3 200	氢键缔合的—OH,—NH,酚类	
3 080~3 035	芳烃 CH 伸缩振动	
3 000~2 800	脂肪族 CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub> 不对称伸缩振动	$R = A_{700\sim 900} / A_{2800\sim 3000}$ ,
1 770~1 700	脂肪族、芳香族 C=O 伸缩振动	$D = A_{700\sim 900} / A_{1480\sim 1645}$ ,
1 645~1 545	芳烃 C=C 骨架振动	$I_1 = A_{1350\sim 1480} / A_{1480\sim 1645}$ ,
1 545~1 480	稠合芳核 C=C 骨架振动	$I_2 = A_{1700\sim 1770} + A_{1033\sim 1350} +$
1 480~1 421	烷链结构上的 CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> 不对称变形振动	$A_{3200\sim 3600} / A_{1480\sim 1645}$ ,
1 420~1 350	CH <sub>3</sub> 对称弯曲振动	$I_3 = A_{2850} / A_{2870}$
1 300~1 000	酚、醇、醚的 C—O—C 伸缩振动及 Si—O 伸缩振动	
900~700	芳烃中的 CH 面外变形振动	

注:A 为各吸收峰峰面积;R 为芳香度指数;D 为芳香环的缩聚程度;I<sub>1</sub> 为富氢程度参数;I<sub>2</sub> 为富氧程度参数;I<sub>3</sub> 为脂肪链长度参数

表 3 煤的<sup>13</sup>C-NMR 图谱的主要化学位移归属Table 3 Major chemical shifts attributed to the <sup>13</sup>C-NMR pattern of the coal

化学位移/10 <sup>-6</sup>	主要归属	表征参数/%
16	脂甲基	$f_{al}^*$
20	芳甲基	
23	和脂甲基相连的亚甲基	$f_{al}^H$ (脂碳)
33	亚甲基	
36~50	季碳、次甲基碳	
50~60	甲氧基及氧接亚甲基碳	$f_{al}^O$
60~70	氧接次甲基碳	
75~90	环内氧接脂碳	$f_a^H$
100~129	质子化芳碳	
129~137	桥接芳碳	$f_a^B$
137~148	侧支芳碳	
148~165	氧取代芳碳	$f_a^P$
165~190	羧基碳	
190~220	羰基碳	$f_a^C$

注: $f_a^*$ 为芳碳率; $f_{al}$ 为脂碳率; $f_a^C$ 为与羧(羰)基相连的芳碳; $f_a^H$ 为芳环中 SP<sup>2</sup> 杂化碳; $f_a^N$ 为非质子化芳碳; $f_a^H$ 为质子化芳碳; $f_a^P$ 为与氧原子连接的芳碳; $f_a^B$ 为桥接芳碳; $f_{al}^*$ 为脂甲基碳和芳甲基碳; $f_{al}^H$ 为 CH 和 CH<sub>2</sub> 基团碳; $f_a^S$ 为被烷基取代的芳碳; $f_{al}^O$ 为与氧原子相连的脂肪碳; $f_a = f_a^* + f_a^C$ ;  $f_a^H = f_a^H + f_a^N$ ;  $f_a^N = f_a^P + f_a^S + f_a^B$ ;  $f_{al} = f_{al}^H + f_{al}^* + f_{al}^O$ ;  $f_a + f_{al} = 100\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煤样的 FTIR 图谱分析

FTIR 谱图中的吸收峰对应着分子中特定化学键的振动,可通过分峰拟合技术来解析,利用数学模

型来拟合这些子峰,从而得到各个子峰的参数,根据每个子峰的面积来定量分析各个官能团对应的峰面积,就可以对煤中不同官能团的相对含量进行定量评估。煤样的 FTIR 谱图按吸收峰分布可分为 4 个区间,分别为 3 650~3 000 cm<sup>-1</sup> 间的羟基官能团,3 000~2 800 cm<sup>-1</sup> 间的脂肪烃结构,1 800~1 000 cm<sup>-1</sup> 间的含氧官能团与 900~700 cm<sup>-1</sup> 间的芳香烃结构,其中羟基官能团也属于含氧官能团。经基线校正后的不同变质程度煤样及 ScCO<sub>2</sub> 作用后萃余煤的 FTIR 谱图如图 1 所示。

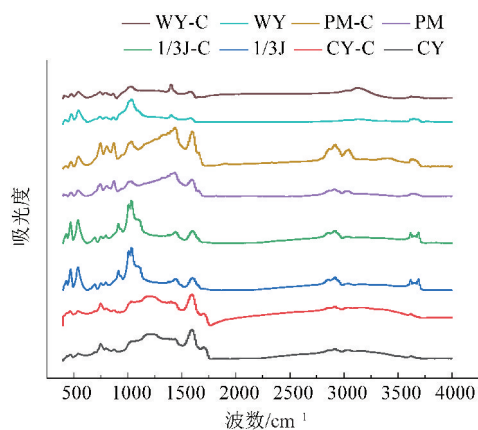


图 1 不同煤阶煤萃取前后的红外图谱

Fig. 1 Infrared spectra of different coalranks before and after extraction

经 ScCO<sub>2</sub> 萃取后,不同煤阶煤的红外图谱虽有变化,但萃取前后煤的特征吸收带仍是类似的,说明 ScCO<sub>2</sub> 并未破坏煤大分子结构,而吸光度的差异是因为 ScCO<sub>2</sub> 流体破坏了低分子化合物与煤大分子结构间的非共价键,导致低分子化合物脱离而溶出,从而引起不同煤阶煤中各类官能团百分含量变化。

### 2.1.1 芳香烃结构

根据文献[24], FTIR 谱图中  $900 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$  为芳香烃结构的—CH 吸收振动区, 进一步可依据振动峰位, 将其取代方式划分为: 苯环二取代 ( $730 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ )、苯环三取代 ( $750 \sim 810 \text{ cm}^{-1}$ )、苯环

四取代 ( $810 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ ) 和苯环五取代 ( $850 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ ) 4 种, 利用 OMNIC 软件对煤样及其萃余煤的 FTIR 谱图进行分峰模拟, 拟合结果如图 2, 3 所示, 各取代方式占比见下表 4.

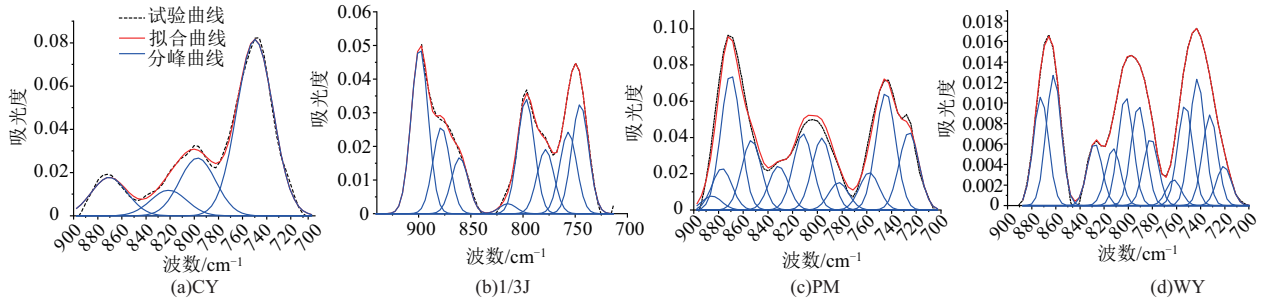


图 2 原煤芳香烃结构 FTIR 分峰拟合图谱

Fig. 2 Fitting results of FTIR spectra of aromatic hydrocarbons in coal samples of the original coal

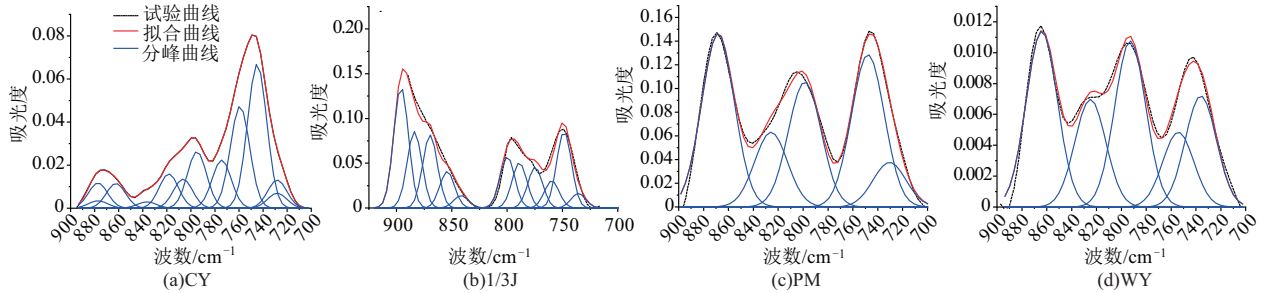


图 3 萃余煤芳香烃结构 FTIR 分峰拟合图谱

Fig. 3 Fitting results of FTIR spectra of aromatic hydrocarbons in coal samples of the extracted coal

表 4 各煤样取代方式占比

Table 4 Proportion of substitution methods for each coal sample

样品 编号	占比/%			
	苯二	苯三	苯四	苯五
CY	7.9	76.9	4.6	10.6
CY-C	35.3	44.4	9.6	10.7
1/3J	4.4	53.6	9.4	32.7
1/3J-C	2.5	41.9	8.5	47.1
PM	10.0	46.4	15.9	26.8
PM-C	34.6	21.9	13.1	30.4
WY	39.5	38.7	10.9	10.9
WY-C	27.7	32.3	14.3	25.7

由图 2 分峰拟合计算结果得到, 苯二取代即苯环上存在 4 个氢原子, 占比分别为 7.9% (CY), 4.4% (1/3J), 10.0% (PM), 35.9% (WY), 苯三取代即苯环上存在 3 个氢原子, 占比分别为 76.9%, 53.6%, 46.4%, 38.7%, 苯四取代即苯环上存在 2 个氢原子, 占比分别为 4.6%, 9.4%, 15.9%, 10.9%, 苯五取代即苯环上存在 1 个氢原子, 占比分别为 10.6%, 32.7%, 26.8%, 10.9%。由此可

知, 所有原煤的芳香烃结构中苯环的取代方式均以苯三取代为主, 在低阶煤中达 76% 以上, 且随着煤变质程度的增大, 苯三取代占比呈下降趋势。由低变质煤向中变质煤发育时苯环二取代和苯环三取代结构减小, 苯环四取代和苯环五取代上升, 说明此时发生了煤化跃变作用, 苯环二取代和苯环三取代结构逐渐向苯环四和苯环五取代结构转化。相比而言, 高变质的无烟煤中苯二取代方式在芳香结构官能团中相对占比较多, 而苯四和苯五取代在中高阶的烟煤中占比较低阶煤高。随着煤化程度的加深, 煤从低变质程度的煤逐渐向烟煤、无烟煤转变, 在这个过程中, 煤的芳构化程度不断提高, 芳香结构逐渐增多且趋于稳定和紧密。低阶煤中, 其芳香结构相对较少且不太规则, 存在较多的脂肪侧链等, 这使得苯环周围的化学环境较为复杂, 取代反应相对容易发生活性较高的位置。而高阶煤中, 芳香结构更加密集和规整, 空间位阻增大, 影响了取代基进入苯环的位置和方式, 导致不同的取代方式<sup>[26]</sup>。

进一步地, 根据萃余煤的 FTIR 图谱的分峰拟

合结果(图 3), ScCO<sub>2</sub> 的萃取作用对不同的苯环取代方式影响程度有所差异, 苯三取代变化为 76.9% → 44.4%, 53.6% → 41.9%, 46.4% → 21.9%, 38.7% → 32.3%; 苯二取代为 35.3%, 2.5%, 34.6%, 27.7%; 苯四取代为 9.6%, 8.5%, 13.1%, 14.3%; 苯五取代为 10.7%, 47.1%, 30.4%, 25.7%。结合表 4, ScCO<sub>2</sub> 作用后苯三取代在煤苯环取代形式中仍占主导地位, 但其含量显著降低。经 ScCO<sub>2</sub> 作用, 低阶煤中苯三取代占比降低, 其他取代结构受苯三取代结构被 ScCO<sub>2</sub> 流体大量溶出的影响, 其在芳香结构中的占比相对增加, 苯二取代由 7.9% → 35.3%、苯四取代由 4.6% → 9.6%, 苯五取代由 10.6% → 10.7%。而中高阶煤经 ScCO<sub>2</sub> 作用后, 苯三取代下降, 苯五取代增

加, 苯二与苯四取代受到其他苯取代结构溶出的影响呈差异性变化。

## 2.1.2 含氧官能团

煤的 FTIR 谱图中 1 800~1 000 cm<sup>-1</sup> 波数范围内主要为含氧官能团的伸缩振动峰, 另含甲基、亚甲基的变形振动和芳核中的 C=C 振动吸收峰, 此区间含有羧基、羰基、羟基与醚键 4 类含氧官能团的伸缩振动, 拟合图谱见图 4, 5。此外, 含氧官能团还分布在 3 650~3 000 cm<sup>-1</sup> 区间, 此区间中存在多种羟基结构, 为羟基的吸收振动区, 羟基是构成煤大分子结构单元外围部分的主要含氧官能团。由此, 对煤样及其萃余物在此区间的主要官能团进行了分峰拟合, 并对此区间不同官能团的峰面积进行统计整理, 如表 5 所示。

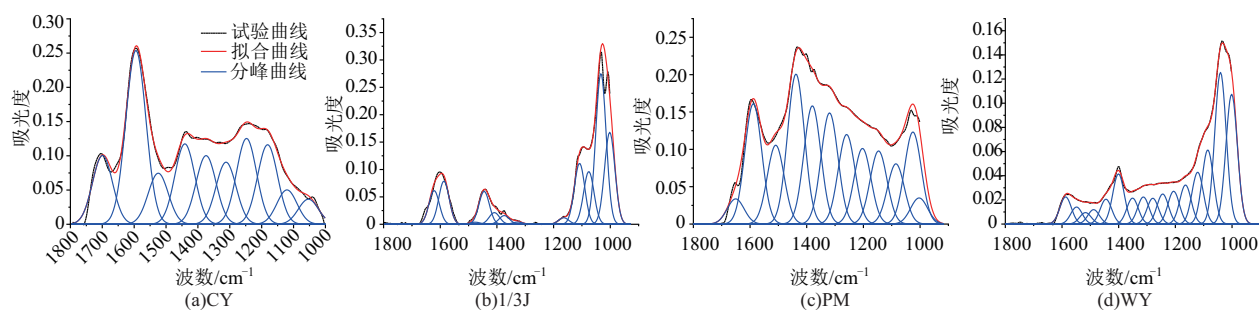


图 4 原煤含氧官能团 FTIR 分峰拟合图谱

Fig. 4 Fitting results of FTIR spectra of oxygen-containing in coal samples of the original coal

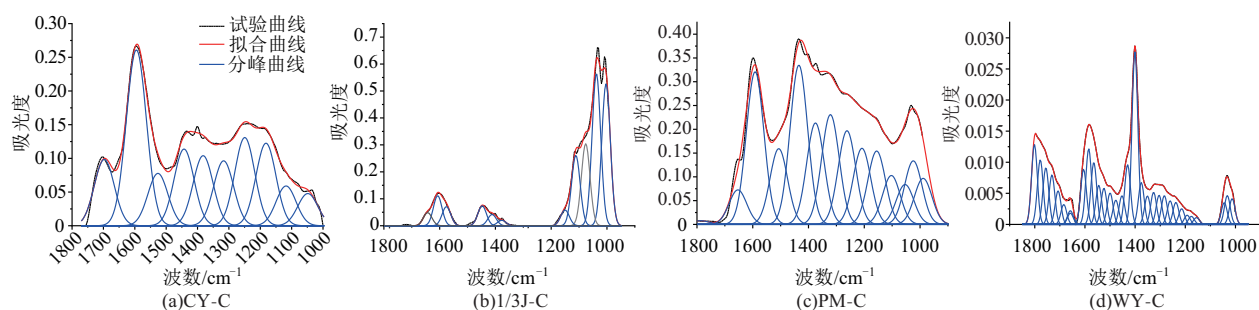


图 5 萃余煤含氧官能团 FTIR 分峰拟合图谱

Fig. 5 Fitting results of FTIR spectra of oxygen-containing in coal samples of the extracted coal

醚键是构成连接煤大分子结构中缩合芳香环基本结构单元的主要结构之一, 其化学性质较为稳定, 是煤大分子结构中桥键的主要形式。结合表 5 可以看出, 煤中醚键的相对占比较高, 且随煤变质程度的加深, 不同含氧官能团含量呈现不同的变化趋势, 其中醚键(—O—)的含量由 70.10 → 48.57 → 36.51 → 17.05, 呈逐渐下降的变化趋势, 羰基 C=O 主要出现在低变质长焰煤和中变质 1/3 焦煤中, 且含量相比其他含氧官能团来说较少, 在高变质贫煤和无烟煤中甚至消失不见。以氢键缔合的—OH、—NH、酚类等官能团结构吸收峰

强度整体随煤级升高, 小分子化合物含量随煤的变质程度增大而降低。芳香环或稠环中 C=C 伸缩振动的相对占比变化趋势为 30.45% → 33.70% → 29.77% → 15.18%。碳碳双键相对含量随煤的变质程度呈先增后减的趋势, 这是因为在煤化作用过程中, 煤有机质中的桥键和烷基侧链会逐渐脱落, 导致其芳香结构的缩合程度增大, C=C 相对含量增多。即随着煤化作用的进行, 一方面是环烷烃脱氢芳构化。另一方面, 热解效应和微生物降解作用导致煤分子侧链脱落, 进而使得煤分子量相对下降, C=C 相对含量增大。

表 5 各煤样官能团峰面积含量  
Table 5 Peak area content of functional groups of each coal sample

样品	峰面积					
	1 030~1 350 cm <sup>-1</sup> (—O—)	1 350~1 420 cm <sup>-1</sup> (—CH <sub>3</sub> )	1 420~1 480 cm <sup>-1</sup> (—CH <sub>3</sub> , —CH <sub>2</sub> )	1 480~1 645 cm <sup>-1</sup> (C=C)	1 700~1 770 cm <sup>-1</sup> (C=O)	3 000~3 650 cm <sup>-1</sup> (—OH)
CY	70.10	11.47	12.76	31.60	8.98	39.04
CY-C	88.77	13.15	13.87	35.54	9.73	99.31
1/3J	48.57	7.94	4.47	12.16	0.46	22.20
1/3J-C	45.73	2.37	2.84	18.88	1.86	30.57
PM	36.51	13.80	19.33	23.57		12.31
PM-C	29.38	28.71	11.72	29.54	0.77	29.05
WY	17.05	1.06	3.00	3.64		6.81
WY-C	6.30	1.84	1.64	2.12	0.68	7.95

如图 5 所示, ScCO<sub>2</sub> 作用后, 醚键含量由 88.77→45.73→29.38→6.30, 仍呈下降趋势, 与原煤规律一致, 说明作用后其大分子结构未被破坏. 同时, 不同变质程度煤经过 ScCO<sub>2</sub> 作用后, 羰基 C=O 吸收峰强度相对原煤来说明显增强, 这主要是加成反应造成的. 经过 ScCO<sub>2</sub> 作用后, C=C 相对含量由 22.07%→26.34%→22.98%→16.85%, 萃取后在高变质的无烟煤中其相对含量升高, 可能是小分子物质从煤大分子骨架脱落后煤分子量相对减小以及环烷烃芳构化共同作用的结果, 含量降低可能是高温热解发生了加成反应及微生物降解共同作用的结果<sup>[22]</sup>. 此外, 氢键对分子构象有稳定作用, 氢键断裂会导致分子间作用力改变, 可以看出经 ScCO<sub>2</sub> 作用后, 各煤中自由羟基增多, 分析认为经过 ScCO<sub>2</sub> 作用可能会使羟基与芳环之间所形成的氢键发生断裂, 导致其含量增加; 原煤中官能团缩合程度强, 多以羟基多聚体为主, 自由羟基较少, 但经 ScCO<sub>2</sub> 作用后会使煤中分子结构更加紊乱疏松, 大量的分子间缔合氢键发生断裂, 产生大量的自由羟基.

### 2.1.3 脂肪结构

FTIR 谱图中 3 000~2 800 cm<sup>-1</sup> 为煤中脂肪烃结构的伸缩振动带, 煤中存在三类脂肪类物质: 甲基、亚甲基和次甲基, 可分为 2 852 cm<sup>-1</sup> 附近的亚甲基对称伸缩振动与 2 872 cm<sup>-1</sup> 附近的甲基对称伸缩振动, 2 895 cm<sup>-1</sup> 附近的次甲基(—CH)伸缩振动, 2 924 cm<sup>-1</sup> 附近的亚甲基反对称伸缩振动, 2 954 cm<sup>-1</sup> 附近的甲基反对称伸缩振动, 拟合图谱如图 6, 7 所示.

由拟合结果来看, 煤阶由低到高 4 种亚甲基对

称伸缩振动所占比例分别为 12.67%, 11.53%, 10.62%, 17.54%; 甲基对称伸缩振动所占比例为 19.24%, 18.41%, 19.72%, 16.69%; 亚甲基反对称伸缩振动占比分别为 34.47%, 32.36%, 28.60%, 22.67%; 甲基反对称伸缩振动占比分别为 12.78%, 18.50%, 20.35%, 19.84%. 煤的大分子结构中甲基主要位于脂肪链、环烃侧链的端基位置, 亚甲基主要位于脂肪链、环烃侧链、桥键的直链部分中, 4 种煤中亚甲基的相对含量均高于甲基, 这表明煤样大分子网络中含有高度发育的脂环结构与脂链结构. 随着煤变质程度的增大, 亚甲基的相对总含量减少, 从低变质到高变质, 由 47.14%→40.21%, 意味着高变质程度煤芳香缩聚程度加深, 脂肪结构含量有所下降.

由图 7 可知, 经 ScCO<sub>2</sub> 作用后, 亚甲基对称伸缩振动所占比例分别为 18.22%, 11.96%, 11.22%, 16.20%; 亚甲基反对称伸缩振动变为 31.68%, 32.25%, 30.08%, 20.99%; 甲基对称伸缩振动变为 16.46%, 18.16%, 20.98%, 15.49%; 甲基反对称伸缩振动变为 13.46%, 18.36%, 18.79%, 29.57%. 经 ScCO<sub>2</sub> 作用后, 甲基、亚甲基占比均有所变化, 其中亚甲基含量减少而甲基含量增加, 但亚甲基含量仍高于甲基, 说明煤的大分子结构没有被破坏. 综上所述, ScCO<sub>2</sub> 会破坏煤大分子结构中的脂环结构与脂链结构, 部分脂肪结构溶出, 使得大分子芳香核缩聚程度增强.

结合表 6 的特征参数进一步分析可知, 芳香环的缩聚程度 *D* 随煤样变质程度的加深, 整体呈增大趋势, 经过 ScCO<sub>2</sub> 作用后 *D* 较原煤进一步增大, 说明 ScCO<sub>2</sub> 作用会使煤中部分化学键发生断

裂、脂肪链环化、环烷烃芳构化等，其促进了芳香度的增大和芳香环缩聚。亚甲基和甲基的比值  $I_3$  呈逐渐降低的趋势，说明脂肪链长度随煤样变质程度的加深而缩短，随煤的变质过程伴随有脂肪链的断裂。经 ScCO<sub>2</sub> 作用后， $I_3$  进一步下降，脂肪链缩短。富氢指数  $I_1$  在中变质程度 1/3 焦煤中达到最大后开始下降，整体上呈先增后减的趋势。含氧官能团相对含量  $I_2$  随变质程度的升高而降低。经过 ScCO<sub>2</sub> 作用后，中低变质程度煤样的含氧官能团相对含量降低，高变质程度煤样含氧官能团相对含量增加。结合分峰拟合曲线结果来看，ScCO<sub>2</sub> 作用对煤中的含氧官能团影响主要在于缔

合氢键，会使煤中的游离羟基发生变化。在不同煤阶中引起  $I_2$  变化的原因有所不同，在中低阶煤中，ScCO<sub>2</sub> 对煤中小分子有机物的萃取作用是含氧官能团相对含量降低的主要原因，其次羰基 C=O 发生加成反应也会使其含氧官能团相对含量下降。对于高阶煤来说，含氧官能团相对含量的增加是因为 ScCO<sub>2</sub> 与煤有机基团间的化学反应，以及在煤基质化学吸附中 H<sup>+</sup> 易与煤中氧离子形成游离的羟基导致的。无烟煤中含氧程度较高，可能是样品中含有水分引起的测试结果异常或其他外在因素干扰导致其他官能团吸收峰振动强度相对减弱所引起的。

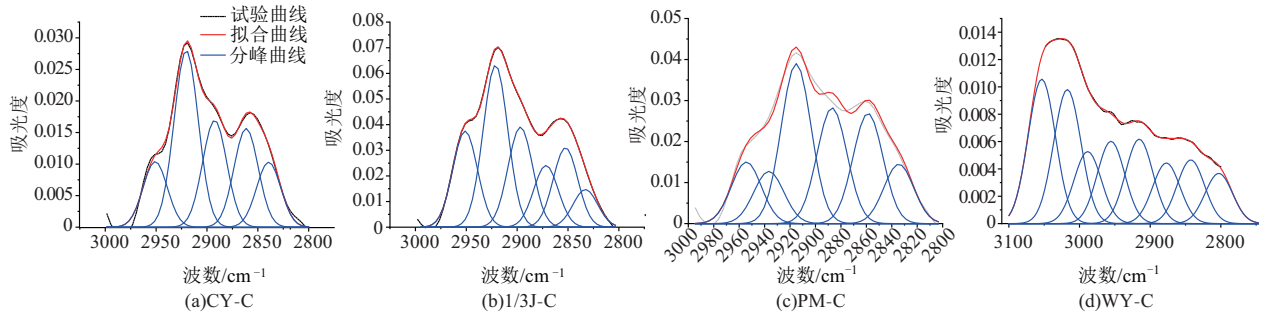


图 6 原煤脂肪结构 FTIR 分峰拟合图谱

Fig. 6 Fitting results of FTIR spectra of fat structure in coal samples of the original coal

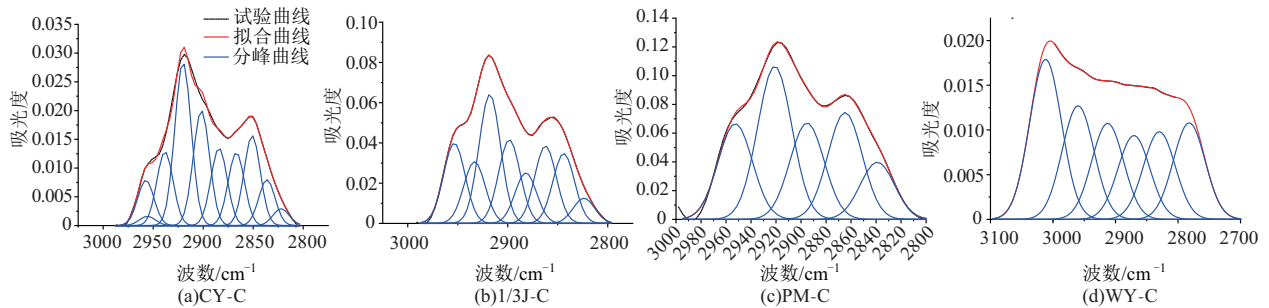


图 7 萃余煤脂肪结构 FTIR 分峰拟合图谱

Fig. 7 Fitting results of FTIR spectra of fat structure in coal samples of the extracted coal

表 6 红外结构参数分析

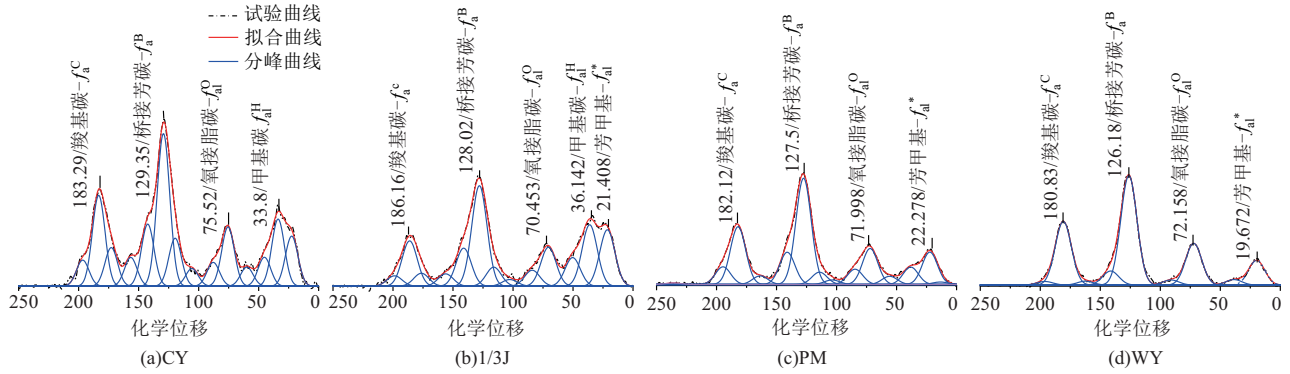
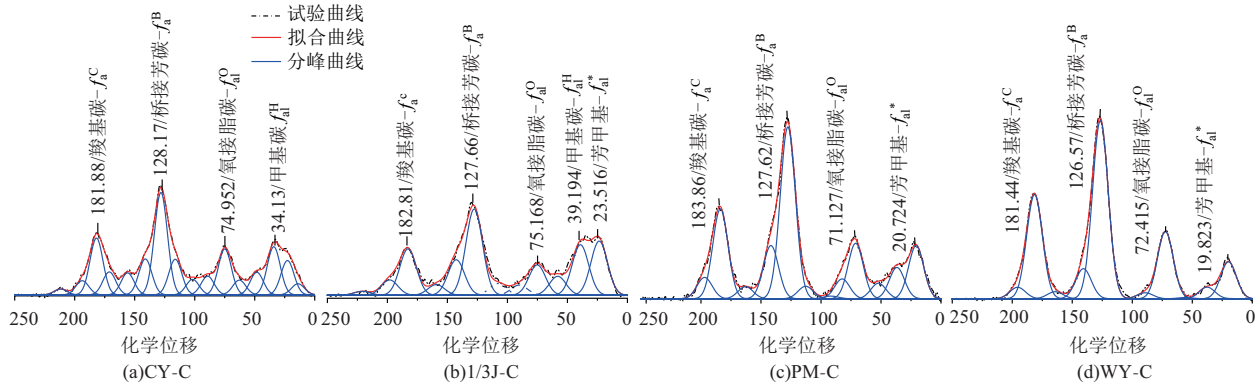
Table 6 Analysis of infrared structural parameters

样品编号	R	D	$I_1$	$I_2$	$I_3$
CY	1.150	0.162	1.171	3.500	1.470
CY-C	2.290	0.239	1.351	2.772	1.150
1/3J	0.560	0.313	2.023	3.056	1.379
1/3J-C	0.680	0.429	1.312	2.968	1.211
PM	0.592	0.333	1.646	1.912	1.141
PM-C	0.693	0.419	1.644	2.102	1.038
WY	0.631	0.375	1.598	4.207	1.117
WY-C	0.715	0.470	1.266	4.845	0.930

## 2.2 NMR 图谱分析

利用 Peakfit 分析软件对煤样的核磁数据进行分峰拟合，分峰拟合结果如图 8,9 所示，ScCO<sub>2</sub> 作用前后不同波段化学位移对应官能团相同，但

谱峰信息仍存在一定程度的差距，其峰位和峰面积发生变化。可以看出 <sup>13</sup>C-NMR 谱图根据化学位移可以大致划分为 4 个区域：0~50 和 50~90 的脂碳峰、100~165 的芳碳峰、165~220 羧羰基碳峰。其中 2 个较小峰的化学位移为 0~50 和 50~90，二者同归属于脂肪碳，前者随煤变质程度的加深逐渐减小。而 4 个峰最显著的共振化学位移是位于 125 处的芳碳峰，芳香类碳原子的强度大于脂肪类碳原子的强度，说明芳香类碳原子在煤结构中占主要位置，脂肪类碳原子在煤结构中充当桥键连接不同的芳香结构单元<sup>[10,32]</sup>，从中变质程度煤的核磁图谱中可以看出，在 0~50 的脂碳峰区间内有 2 个波峰，说明中变质程度煤的脂肪结构较为发育。

图 8 不同变质程度煤的拟合<sup>13</sup>C-NMR 谱图Fig. 8 Fitted <sup>13</sup>C-NMR spectra of coals with different degrees of metamorphism图 9 不同变质程度煤 ScCO<sub>2</sub> 作用后的拟合<sup>13</sup>C-NMR 谱图Fig. 9 Fitted <sup>13</sup>C-NMR spectra of coals with different degrees of metamorphism after the action of ScCO<sub>2</sub>

由表 7 可知,随着煤变质程度的提高,芳碳率( $f_a'$ )整体上呈增大的趋势,而在中变质程度阶段,由于丰富的低分子化合物赋存,芳碳率( $f_a'$ )相对减小,之后随煤化作用而增加,由 0.394 增至 0.488,芳香结构单元的有序度增强,这与中变质程度煤的 FTIR 图谱结果一致.脂碳率和芳碳率呈相反的变化趋势,随煤变质程度的增加,芳构化作用减弱,环缩合作用占主导地位.表征煤中含氧官能团结构的主要参数有:氧接脂碳( $f_{al}^O$ )、酚羟基或醚氧连碳( $f_a^P$ )、羧基碳/羰基碳( $f_a^C$ ),含氧官能团相对总含量在中等变质程度时减少可能是因为在此期间脂肪结构发育.氧接脂碳( $f_{al}^O$ )含量随变质程度的增大整体上呈上升趋势,这与氧接脂碳脱落形成新的含氧官能团有关.酚羟基或醚氧连碳( $f_a^P$ )随煤化程度的增加呈降低趋势,酚羟基或醚氧连碳很容易从脂肪族结构和芳香族结构上脱落,反映了煤化程度对酚羟基或醚氧官能团的脱落有较强烈的作用<sup>[27-28]</sup>.脂肪族的脂基碳( $f_{al}^H$ )在中低变质程度的 CY 和 1/3J 的<sup>13</sup>C-NMR 对应官能团的谱图中有所显现,但在高变质程度的 PM 和 WY 中,脂基碳( $f_{al}^H$ )对应的谱峰信息减弱,说明在

煤样热演化程度过程中,脂肪族和含氧等杂原子化合物对应官能团的含量逐渐减少.随着煤变质程度的提高,煤大分子结构中芳香族化合物桥接芳碳( $f_a^B$ )的化学位移呈现出向右偏移的趋势,表现为化学位移由 129.38(CY)→126.37(WY),这是因为煤样变质程度越高,大分子结构中芳香族化合物的缩聚程度越强,进而造成芳香烃中桥接芳碳( $f_a^B$ )的化学位移产生偏移.此外,桥接芳碳( $f_a^B$ )占比随煤的变质程度提高而增大,即原先较小的芳香稠环通过新的桥接芳碳连接形成了延展度更大的缩合芳香环<sup>[25]</sup>.

由图 9 可以看出,随煤化程度的提高,原煤及萃余煤<sup>13</sup>C-NMR 谱图的变化趋势基本一致,均表现为随煤化程度的加深,芳香类碳的吸收增强/降低,脂肪类碳的吸收减弱/增强,波谱信号趋于简单化,表明 ScCO<sub>2</sub> 的萃取作用对不同变质程度煤的官能团产生了不同程度的影响,但不会改变煤中主要官能团的种类.经过 ScCO<sub>2</sub> 作用后桥接芳碳( $f_a^B$ )增大,原先较小的芳香稠环通过新的桥接芳碳连接形成延展度更大的缩合芳香环.经 ScCO<sub>2</sub> 作用后煤中含氧官能团结构中的氧接脂碳

( $f_{al}^O$ )含量增大,这可能是 ScCO<sub>2</sub> 与氧接脂碳作用,发生氧化反应,产生了新的含氧官能团<sup>[29,31]</sup>. 酚羟基或醚氧连碳( $f_a^P$ )经过 ScCO<sub>2</sub> 作用后呈下降趋势,酚羟基或醚氧连碳进一步从脂肪族结构和芳香族结构脱落,其中低阶煤中  $f_a^P$  略微增大,这与 FTIR 特征中醚键含量增大有关. 羧基碳/羰基碳( $f_a^C$ )在中低阶煤中经 ScCO<sub>2</sub> 作用后下降,高阶煤中含量变化不大. ScCO<sub>2</sub> 萃取前后,不同变质程度煤中含氧官能团总量分别表现为 0.401→0.397 (CY)、0.366→0.364(1/3J)、0.412→0.414(PM)、

0.423→0.428(WY). 低中煤阶煤中含氧官能团总量下降,高变质程度煤总量上升,这与煤样的 FT-IR 特征一致. 可以看出,ScCO<sub>2</sub> 流体对不同煤阶的煤作用效果不同,低中变质程度煤经过 ScCO<sub>2</sub> 作用后,ScCO<sub>2</sub> 对煤的大分子结构影响较大,各结构参数变化明显,而变质程度较高的无烟煤和贫煤由于本身芳香缩合度高,煤中低分子化合物溶出较少,ScCO<sub>2</sub> 对其大分子结构的影响相对较弱,各大分子结构参数变化较小.

表 7 煤样的大分子结构参数

Table 7 Macromolecular structural parameters of coal sample

样品煤样	$f_a$	$f_a^P$	$f_a^C$	$f_a^H$	$f_a^N$	$f_a^O$	$f_a^S$	$f_a^B$	$f_{al}$	$f_{al}^*$	$f_{al}^H$	$f_{al}^O$
CY	0.652	0.434	0.218	0.092	0.341	0.040	0.087	0.214	0.348	0.07	0.135	0.143
CY-C	0.634	0.437	0.197	0.101	0.336	0.043	0.071	0.222	0.366	0.022	0.187	0.157
1/3J	0.537	0.394	0.194	0.059	0.335	0.030	0.085	0.221	0.463	0.124	0.197	0.142
1/3J-C	0.561	0.385	0.176	0.030	0.355	0.029	0.095	0.231	0.439	0.145	0.135	0.159
PM	0.683	0.465	0.218	0.048	0.417	0.025	0.091	0.301	0.317	0.099	0.049	0.169
PM-C	0.685	0.467	0.218	0.026	0.441	0.023	0.099	0.319	0.315	0.099	0.043	0.173
WY	0.735	0.488	0.247	0.019	0.469	0.023	0.072	0.374	0.264	0.091	0.020	0.153
WY-C	0.734	0.487	0.247	0.019	0.468	0.021	0.072	0.375	0.266	0.081	0.025	0.160

### 3 ScCO<sub>2</sub> 对不同煤阶煤的作用机制

ScCO<sub>2</sub> 与煤基质的作用机理可归纳为 2 个方面:一方面是煤基质对 ScCO<sub>2</sub> 的吸附作用会引起煤体溶胀,减小煤体大分子间的相互作用力,从而导致煤基质结构的变化和重新排列<sup>[31,33-34]</sup>;另一方面水和 ScCO<sub>2</sub> 都是离子化溶剂,在一定的温度和压力条件下,煤与 ScCO<sub>2</sub> 和水之间可以发生取代反应、加成反应和键解离反应等多种化学反应,导致煤体官能团脱离和侧链断裂并发生芳构化反应,从而引起煤体有机结构变化. ScCO<sub>2</sub> 的萃取作用,会引起煤中脂肪链的环化、芳环上定位基的取代反应和苯环的上脱羧反应,引起煤的取代方式比重发生变化. 主要变化表现为煤中苯环取代方式发生了较为复杂的变化,其中苯三取代方式表现为下降,芳香结构中的 C=C 减少,同时 C=O 会在 ScCO<sub>2</sub> 形成的酸性溶液条件下发生加成反应而生成羟基,表现为煤中含氧官能团含量下降,FTIR 特征参数  $I_2$  下降;在 ScCO<sub>2</sub> 流体作用下发生键解离反应,会裂解产生氢自由基等,主要表现为煤中的自由羟基氢键占比增加. 即所发生的多种化学反应和萃取作用会导致煤体官能团脱离和脂肪链断裂等,从而引起煤体有机官能团组成和结构变化.

就本研究的 4 种煤样而言,ScCO<sub>2</sub> 作用后,变

质程度较低的长焰煤中苯三取代方式仍占主要地位,取代反应的发生会使其不同取代方式占比产生变化,且随着煤变质程度增大,苯三取代占比呈下降趋势,而中高变质程度煤的取代方式占比经 ScCO<sub>2</sub> 作用后呈差异性变化. 中低煤阶的煤中,其芳香结构相对较少,存在较多的脂肪侧链,脂肪结构较发育,使得苯环周围的化学环境较为复杂,取代反应相对容易发生活性较高的位置. 而高煤级的煤中,芳香结构更加密集和规整,空间位阻增大,影响了取代基进入苯环的位置和方式,导致取代方式经 ScCO<sub>2</sub> 作用后呈差异性变化. 在煤化作用下中等变质程度 1/3 焦煤的 C=C 相对含量增大,由 30.45%→33.70%,在此过程中,煤有机质中的桥键和烷基侧链会逐渐脱落,导致其芳香结构的缩合程度增大,C=C 相对含量增多,后在溶胀作用和加成反应的作用下,芳香结构 C=C 发生断裂,其相对占比由 33.70%→15.18%. ScCO<sub>2</sub> 作用后,C=C 相对含量在中低阶煤中下降,可能是在 ScCO<sub>2</sub> 的萃取作用下发生了加成反应而导致其相对含量减少,而在高阶煤中其含量由 15.18%→16.85%,可能是小分子物质从煤大分子骨架脱落后,煤分子量相对减小以及环烷烃芳构化共同作用的结果. 随煤的变质程度加深,在加聚和取代反应下,交联的氢键断裂,使脂肪族烷基侧链增多,芳香性和芳香缩合度增大. 中变质的 1/3 焦煤

中含有丰富的低分子化合物,其桥键数较少,醚键和C=C二者相对占比较大,在1/3焦煤脂肪结构较发育,含氢指数 $I_1$ 达到最大,ScCO<sub>2</sub>萃取后,脂肪链长度( $I_3$ )降低,煤体大分子间作用力减弱,进而导致煤基质结构的变化和重新排列,使得煤体芳香缩合度 $D$ 增强,脂链长度降低,亚甲基含量减少.而脂肪链长度缩短,有利于煤体对脂肪结构的溶出,ScCO<sub>2</sub>的萃取作用主要影响煤中小分子脂肪结构和少量芳香烃结构.醚键在中阶煤中占比较大,醚类化合物经ScCO<sub>2</sub>作用会溶离煤体,造成含氧官能团相对含量的下降,在中低阶煤中ScCO<sub>2</sub>会使得其含氧官能团指数 $I_2$ 降低,并且ScCO<sub>2</sub>的萃取效应会使得高变质的贫煤和无烟煤中的羰基C=O吸收峰强度显著增强.游离羟基增多,可能是C=O会在ScCO<sub>2</sub>的酸性环境下发生加成反应生成羟基,或由于酸性溶液中的H<sup>+</sup>易与煤中氧离子形成游离的羟基,即经过ScCO<sub>2</sub>作用后,含氧官能团指数 $I_2$ 增大,这是ScCO<sub>2</sub>与煤中有机基团之间的化学反应,以及在煤基质中的化学吸附导致含氧量增加的综合作用结果.综上所述,ScCO<sub>2</sub>流体通过溶解作用可溶解煤中的小分子有机化合物以及与煤中官能团相连的部分有机物,使得煤中的脂肪族官能团甲基、亚甲基相对含量发生变化,通过溶胀作用将脂肪链断裂、缩短,并且ScCO<sub>2</sub>流体可以与煤的有机官能团发生化学吸附,使得煤表面的含氧官能团(如—OH,—C=O)相对含量发生变化,煤中的羟基官能团可与ScCO<sub>2</sub>流体发生反应导致其吸收峰位置和强度发生变化,以及煤在ScCO<sub>2</sub>流体酸性条件下发生氧化还原反应等化学反应使煤中的含氧官能团等有机官能团相对含量发生变化.即煤中主要官能团的变化是各类官能团与ScCO<sub>2</sub>的溶解作用以及化学吸附和化学反应一系列综合作用的结果.

#### 4 结 论

1)煤的芳香结构中苯环取代以三取代为主,随着煤阶的增加苯三取代含量占比逐渐减小,其他取代方式占比相对增加.经ScCO<sub>2</sub>作用,低阶煤中苯三取代结构受ScCO<sub>2</sub>流体大量溶出的影响其相对占比减小,苯二取代、苯四取代和苯五取代在芳香结构中的占比相对增大.而中高阶煤中苯三取代降低,苯五取代增加,其他苯取代结构占比在ScCO<sub>2</sub>作用后变化复杂而无明显的规律性.

2)煤中含氧官能团的富氧指数 $I_2$ 随着煤阶增加呈下降趋势. ScCO<sub>2</sub>的萃取作用会使得中低阶

煤的含氧官能团含量降低而高阶煤中含氧官能团含量增加,是不同煤阶煤含氧官能团类型对ScCO<sub>2</sub>的溶解性,以及在煤基质中的化学吸附和化学反应的综合作用结果.

3)随煤阶的增加,煤中富氢指数 $I_1$ 、脂碳率 $f_{al}$ 呈现先增后减的趋势,在中变质1/3焦煤达到最大.煤中亚甲基多于甲基,脂肪结构参数 $I_3$ 随变质程度的加深而减小,脂肪链长度缩短,ScCO<sub>2</sub>的萃取效应可进一步加剧脂肪链缩短,导致亚甲基含量减少,甲基含量增加,部分脂肪结构溶出,亚甲基含量仍高于甲基说明煤的大分子结构没有被破坏,结合<sup>13</sup>C-NMR图谱显示ScCO<sub>2</sub>流体并未破坏煤大分子结构,而会使煤中各类化学官能团含量发生变化.

#### 参考文献:

- [1] 刘慧芳,宋大钊,何学秋,等.煤化作用对煤微表面结构特性影响研究[J].中国安全科学学报,2020,30(1):121-127.  
LIU Huifang, SONG Dazhao, HE Xueqiu, et al. Influence of coalification on microstructure characteristics of coal surface[J]. China Safety Science Journal, 2020, 30(1): 121-127.
- [2] HE X Q, LIU X F, NIE B S, et al. FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals[J]. Fuel, 2017, 206: 555-563.
- [3] MATHEWS J P, CHAFFEE A L. The molecular representations of coal: A review[J]. Fuel, 2012, 96: 1-14.
- [4] MO J J, XUE Y, LIU X Q, et al. Quantum chemical studies on adsorption of CO<sub>2</sub> on nitrogen-containing molecular segment models of coal[J]. Surface Science, 2013, 616: 85-92.
- [5] 李小明,曹代勇.不同变质类型煤的结构演化特征及其地质意义[J].中国矿业大学学报,2012,41(1):74-81.  
LI Xiaoming, CAO Daiyong. The structural evolution character of different types of coal metamorphism and its geological significance[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41(1): 74-81.
- [6] 马双忱,樊帅军,武凯,等.双碳战略背景下燃煤电厂CCUS技术发展:挑战与应对[J].洁净煤技术,2022,28(6):1-13.  
MA Shuangchen, FAN Shuaijun, WU Kai, et al. CCUS technology development of coal-fired power plants under the background of dual carbon strategy: Challenges and responses[J]. Clean Coal Technology,

- 2022,28(6):1-13.
- [7] 罗隕飞,李文华. 中低变质程度煤显微组分大分子结构的 XRD 研究[J]. 煤炭学报,2004,29(3):338-341. LUO Yunfei, LI Wenhua. X-ray diffraction analysis on the different macerals of several low-to-medium metamorphic grade coals[J]. Journal of China Coal Society,2004,29(3):338-341.
- [8] 郭敬杰,李伟,韩祥凯,等. 基于纳米压痕的构造煤与原生煤结构面力学特性[J]. 中国矿业大学学报,2024,53(3):509-523. GUO Jingjie, LI Wei, HAN Xiangkai, et al. Mechanical properties of structural faces of tectonic and primary coals based on nanoindentation[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2024,53(3):509-523.
- [9] 张怀青,周安宁,李振,等. 神府煤显微组分大分子及聚集态结构模型构建[J]. 中国矿业大学学报,2023,52(4):796-812. ZHANG Huaiqing, ZHOU Anning, LI Zhen, et al. Structural modelling of macromolecules and aggregation states of Shenfu coal microcomponents[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2023,52(4):796-812.
- [10] 孙泽源,张小东,张硕,等. 煤演化过程中 THF 可溶低分子化合物组成及化学结构变化机制[J]. 煤炭学报,2021,46(12):3962-3973. SUN Zeyuan, ZHANG Xiaodong, ZHANG Shuo, et al. Dissolution of low molecular weight compounds and change mechanism of macromolecular structure during coal evolution[J]. Journal of China Coal Society,2021,46(12):3962-3973.
- [11] 秦志宏. 煤嵌布结构模型理论[J]. 中国矿业大学学报,2017,46(5):939-958. QIN Zhihong. Theory of coal embedded structure model[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2017,46(5):939-958.
- [12] 姜仁霞,于洪观,王力. 基于煤层封存 CO<sub>2</sub> 的煤中有机质超临界 CO<sub>2</sub> 萃取试验装置的建立[J]. 煤炭学报,2016,41(3):680-686. JIANG Renxia, YU Hongguan, WANG Li. Development of an apparatus for the supercritical CO<sub>2</sub> extraction of organic matter from coal based on CO<sub>2</sub> sequestration in coal seams[J]. Journal of China Coal Society,2016,41(3):680-686.
- [13] 郭德勇,郭晓洁,刘庆军,等. 烟煤级构造煤分子结构演化及动力变质作用研究[J]. 中国矿业大学学报,2019,48(5):1036-1044. GUO Deyong, GUO Xiaojie, LIU Qingjun, et al. Study of molecular structure evolution and dynamic metamorphism of bituminous deformed coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2019,48(5):1036-1044.
- [14] 李冰辉. ScCO<sub>2</sub> 对不同溶剂预处理煤的化学组成和结构的作用机制[D]. 焦作:河南理工大学,2023. LI Binghui. Mechanism of ScCO<sub>2</sub> action on chemical composition and structure of coal pretreated with different solvents[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University,2023.
- [15] TSOTSIS T T, PATEL H, NAJAFI B F, et al. Overview of laboratory and modeling studies of carbon dioxide sequestration in coal beds[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2004,43(12):2887-2901.
- [16] 桑树勋. 二氧化碳地质存储与煤层气强化开发有效性研究述评[J]. 煤田地质与勘探,2018,46(5):1-9. SANG Shuxun. Research review on technical effectiveness of CO<sub>2</sub> geological storage and enhanced coalbed methane recovery[J]. Coal Geology & Exploration,2018,46(5):1-9.
- [17] 胡思佳. ScCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 作用下煤体微观结构及吸附特性演化规律研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2021. HU Sijia. Study on the evolution law of microstructure and adsorption characteristics of coal body under the action of ScCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology,2021.
- [18] 韩思杰,桑树勋,段飘飘,等. 改进的深部煤层 CO<sub>2</sub> 地质封存潜力评价方法:以沁水盆地郑庄区块 3<sup>#</sup> 煤层为例[J]. 中国矿业大学学报,2023,52(4):772-788. HAN Sijie, SANG Shuxun, DUAN Piaopiao, et al. Modified assessment method of CO<sub>2</sub> geologic storage capacity in deep coal and its application in the Zhengzhuang Block, Qinshui Basin[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2023,52(4):772-788.
- [19] 张小东,张瑜,张硕,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 对高阶构造煤微观结构的影响机制[J]. 煤田地质与勘探,2023,51(5):45-53. ZHANG Xiaodong, ZHANG Yu, ZHANG Shuo, et al. Influencing mechanisms of SC-CO<sub>2</sub> extraction on the microstructures of high-rank tectonic coals[J]. Coal Geology & Exploration,2023,51(5):45-53.
- [20] 王恬,桑树勋,刘世奇,等. ScCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 作用下不同煤级煤化学结构变化的实验研究[J]. 煤田地质与勘探,2018,46(5):60-65. WANG Tian, SANG Shuxun, LIU Shiqi, et al. Experiment study on the chemical structure changes of different rank coals under action of supercritical car-

- bon dioxide and water[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2018, 46(5): 60-65.
- [21] 刘世奇,王恬,杜艺,等.超临界 CO<sub>2</sub> 对烟煤和无烟煤化学结构的影响[J]. *煤田地质与勘探*, 2018, 46(5): 19-25.  
LIU Shiqi, WANG Tian, DU Yi, et al. The effects of supercritical CO<sub>2</sub> on the chemical structure of bituminous coal and anthracite[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2018, 46(5): 19-25.
- [22] LIU S Q, SANG S X, MA J S, et al. Effects of supercritical CO<sub>2</sub> on micropores in bituminous and anthracite coal[J]. *Fuel*, 2019, 242: 96-108.
- [23] 张小东,亢红东,李冰辉,等.不同溶剂预处理煤在 ScCO<sub>2</sub> 作用下的谱学差异及其机制[J]. *光谱学与光谱分析*, 2024, 44(9): 2657-2666.  
ZHANG Xiaodong, KANG Hongdong, LI Binghui, et al. Spectroscopic differences in different solvent pretreated coals in the presence of ScCO<sub>2</sub> and their mechanisms[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2024, 44(9): 2657-2666.
- [24] 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, 31(5): 25-29.  
FENG Jie, LI Wenying, XIE Kechang. Research on coal structure using FT-IR[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2002, 31(5): 25-29.
- [25] 郝盼云,孟艳军,曾凡桂,等.红外光谱定量研究不同煤阶煤的化学结构[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(3): 787-792.  
HAO Panyun, MENG Yanjun, ZENG Fangui, et al. Quantitative study of chemical structures of different rank coals based on infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(3): 787-792.
- [26] 贾廷贵,李瑋,曲国娜,等.不同变质程度煤样化学结构特征 FTIR 表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(11): 3363-3369.  
JIA Tinggui, LI Xun, QU Guona, et al. FTIR characterization of chemical structures characteristics of coal samples with different metamorphic[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(11): 3363-3369.
- [27] 王海燕,樊少武,姚海飞.2种不同变质程度煤表面化学结构红外光谱分析[J]. *煤矿安全*, 2018, 49(1): 194-197.  
WANG Haiyan, FAN Shaowu, YAO Haifei. FTIR analysis on surface chemical structure of two different degrees of metamorphic coal[J]. *Coal Mine Safety*, 2018, 49(1): 194-197.
- [28] 梁昌鸿,梁伟强,李伍.基于傅里叶红外光谱不同煤阶煤的官能团研究[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(增1): 182-186.  
LIANG Changhong, LIANG Weiqiang, LI Wu. Study on functional groups of different coal rank coals based on Fourier infrared spectroscopy[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(Sup 1): 182-186.
- [29] 麻志浩,阳虹,张玉贵,等.不同煤级煤<sup>13</sup>CNMR 结构特性及演化特征[J]. *煤炭转化*, 2015, 38(4): 1-4.  
MA Zhihao, YANG Hong, ZHANG Yugui, et al. characteristics of <sup>13</sup>CNMR parameter for different metamorphic degree coals and its evolution[J]. *Coal Conversion*, 2015, 38(4): 1-4.
- [30] 曾凡桂,谢克昌.煤结构化学的理论体系与方法论[J]. *煤炭学报*, 2004, 29(4): 443-447.  
ZHENG Fangui, XIE Kechang. Theoretical system and methodology of coal structural chemistry[J]. *Journal of China Coal Society*, 2004, 29(4): 443-447.
- [31] 李明.构造煤结构演化及成因机制[D].徐州:中国矿业大学,2013.  
LI Ming. Tectonic coal structural evolution and genesis mechanism[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.
- [32] 相建华,曾凡桂,梁虎珍,等.不同变质程度煤的碳结构特征及其演化机制[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(6): 1498-1506.  
XIANG Jianhua, ZENG Fangui, LIANG Huzhen. Carbon structure characteristics and evolution mechanism of different rank coals[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(6): 1498-1506.
- [33] 王浩浩,张登峰,王倩倩,等.深部煤层封存 CO<sub>2</sub> 过程中的煤基质溶胀效应[J]. *化工进展*, 2015, 34(7): 2031-2038.  
WANG Haohao, ZHANG Dengfeng, WANG Qianqian, et al. Swelling effect of coal matrix in the process of CO<sub>2</sub> sequestration in deep coal seams[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(7): 2031-2038.
- [34] 王恬. ScCO<sub>2</sub> 与煤中有机质作用及其孔隙结构响应的实验研究[D].徐州:中国矿业大学,2018.  
WANG Tian. Experimental study on the role of ScCO<sub>2</sub> with organic matter in coal and its pore structure response [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.