

梁旭,张慧峰,高成登,等.煤活性基团超声萃取离散化与静电势分布特性[J].西安科技大学学报,2026,46(2):330-339.
LIANG Xu,ZHANG Huifeng,GAO Chengdeng,et al. Discretization and electrostatic potential distribution characteristics of ultrasonic extraction of coal active functional groups[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology,2026,46(2):330-339.

煤活性基团超声萃取离散化与 静电势分布特性

梁旭¹,张慧峰¹,高成登²,张玉涛³,刘可忻³

(1. 陕西小保当矿业有限公司,陕西 榆林 719300;
2. 西安科技大学 能源与矿业工程学院,陕西 西安 710054;
3. 西安科技大学 安全科学与工程学院,陕西 西安 710054)

摘要:煤低温氧化关键活性基团的反应特性是揭示煤自燃机理与防控的核心,研究其演变规律与作用机制对高效靶向阻化材料的开发和煤自燃预测具有重要的理论与实践意义。选取无烟煤为研究对象,通过超声萃取技术与量子化学计算方法,系统探究羟基(-OH)、醛基(-CHO)、甲基(-CH₃)及苯环侧链基团的氧化反应机制;依据“相似相溶”原则,选取乙二胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、正己烷和甲苯作为萃取剂,利用 Gaussian 16 量子化学软件构建煤分子结构,通过 FTIR 试验对萃取煤样的结构变化进行验证,阐明关键基团在煤低温氧化过程中的演变规律及其对自燃倾向性的影响。结果表明:煤自燃关键基团稳定性顺序为 Ar-CHO > 苯环侧链 > Ar-OH > Ar-CH₃,芳香甲基稳定性最差,其活性位点最易被氧化攻击并引发链式反应;醛基基团最稳定、活性最低且不易参与反应;乙二胺通过 N-H-O 氢键可高效萃取-OH,NMP 与碳氧基团能够形成强氢键,正己烷依赖色散力可以溶解脂肪族结构 L;甲苯则通过 π - π 堆叠作用能够靶向萃取芳香族组分。研究结果揭示了煤活性基团与萃取剂分子间的相互作用机制,为开发靶向阻化材料提供了一定的理论依据。

关键词:煤自燃;活性基团;超声萃取;氧化反应;弱相互作用;煤分子离散化

中图分类号:TD 752.2

文献标志码:A

文章编号:1672-9315(2026)02-0330-10

DOI:10.13800/j.cnki.xakjdx.2026.0209

Discretization and electrostatic potential distribution characteristics of ultrasonic extraction of coal active functional groups

LIANG Xu¹,ZHANG Huifeng¹,GAO Chengdeng²,ZHANG Yutao³,LIU Kexin³

(1. Shaanxi Xiaobaodang Mining Co., Ltd., Yulin 719300, China;

2. College of Energy and Mining Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

3. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The reaction characteristics of key active functional groups during coal low-temperature oxidation are the core to revealing the spontaneous combustion mechanism and its prevention and control. Studying their evolution laws and action mechanisms holds significant theoretical and practical signifi-

收稿日期:2025-11-20

基金项目:国家自然科学基金项目(52174196)

第一作者:梁旭,男,陕西富平人,高级工程师,E-mail:56920905@qq.com

通信作者:张玉涛,男,山东烟台人,教授,博士生导师,E-mail:ytzhang@xust.edu.cn

cance for the development of efficient targeted inhibition materials and the prediction of coal spontaneous combustion. Taking anthracite as the research object, this study systematically investigated the oxidation reaction mechanisms of hydroxyl ($-OH$), aldehyde ($-CHO$), methyl ($-CH_3$), and benzene ring side chain groups through ultrasonic extraction technology and quantum chemical calculation methods. Based on the "like dissolves like" principle, ethylenediamine, N-methylpyrrolidone (NMP), n-hexane, and toluene were selected as extractants. The coal molecular structure was constructed using Gaussian 16 for quantum chemical calculation, and the structural changes of the residual coal samples were verified by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) tests to clarify the evolution laws of key groups during coal low-temperature oxidation and their influence on spontaneous combustion tendency. The results show that: The stability order of key groups in coal spontaneous combustion is $Ar-CHO > \text{benzene ring side chains} > Ar-OH > Ar-CH_3$, indicating that aromatic methyl has the poorest stability, and its active sites are most susceptible to oxidative attack and trigger chain reactions; aldehyde groups are the most stable with the lowest activity and are not easy to participate in reactions. Ethylenediamine can efficiently extract $-OH$ through $N-H-O$ hydrogen bonds, NMP can form strong hydrogen bonds with carbon-oxygen groups, n-hexane can dissolve aliphatic structures relying on dispersion forces, and toluene can targetedly extract aromatic components through $\pi-\pi$ stacking interactions. The research results reveal the interaction mechanism between coal active groups and extractant molecules, providing a certain theoretical basis for the development of targeted inhibition materials.

Key words: coal spontaneous combustion; active functional groups; ultrasonic extraction; oxidation reaction; weak interaction; coal molecular disaggregation

0 引言

煤自燃是煤矿安全生产中的主要灾害之一,严重制约矿井的安全高效生产。目前,煤自燃监测技术主要依赖煤低温氧化过程中产生的热效应和气体产物(如 CO 、 C_2H_4 等)作为预警指标。然而,这些宏观参数只有在氧化反应进行到一定程度、其累积量超过检测阈值时才能被有效识别,导致预警存在显著滞后性。无论是热效应还是氧化气体的产生过程都是微观基团相互作用的结果。因此,深入研究煤分子结构、探索关键活性基团在氧化过程中的演变规律,对从微观本质揭示自燃机理并克服现有技术滞后性具有重要意义。

近年来,众多学者采用不同方法对煤分子微观结构展开深入研究,并取得了一系列成果。邓军等利用傅里叶红外光谱仪和 C80 微量热仪发现 CH_4 气体能够抑制煤低温氧化过程中关键活性基团的产生量,且在 $0\% \sim 4\%$ 浓度范围内的抑制作用随浓度增大而增强^[1];袁迎春发现随煤变质程度加深,羟基类官能团先减后增、脂肪烃类先增后减,含氧官能团逐渐减少,芳香烃类官能团逐渐增加,且低变质程度煤中活性基团含量更高^[2];侯钦

元等采用 DSC-FTIR 联用技术发现富含 $-C=C-$ 和取代苯较多的煤样燃点较高,自燃危险性较低,而富含 $-COO-$ 与 $-CH_2$ 较多的煤样自燃风险更高^[3]。

尽管现有研究从多角度深化了对煤分子结构的认识,但由于煤结构极其复杂,当前方法仍难以区分原生与次生基团,制约了研究结果的科学性与可靠性。为此,部分学者提出离散化思路,将煤分子中不同活性基团单元化以简化研究。例如, YIN 等在 $200 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 惰性气氛下使用甲醇、苯、甲苯、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、四氢萘和二甲苯 (XY) 多种溶剂萃取淖毛湖长焰煤,发现极性高、供氢能力强且结构接近煤的溶剂更有利于有机物的溶解与分离^[4],然而,此类常规萃取方法需在高温下进行,容易导致煤分子性质部分改变,从而影响结论的准确性。因此,如何有效而科学的使煤分子中不同基团单元化、离散化是当前煤微观结构研究面临的重要问题。

为此,通过构建煤中典型活性基团的分子模型,结合密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 和约化密度梯度 (RDG) 方法,重点研究不同活性基团的静电势分布及其与多种萃取剂分子间

的弱相互作用特性。从微观层面阐明煤分子中各个基团在煤氧化过程中的反应机理及其对自燃倾向性的影响规律,从而为开发靶向性更强的煤自燃化学阻化材料提供理论依据。

1 样品制备和测试方法

1.1 样品制备

中国煤样种类繁多,考虑到试验样品的自燃

倾向性和代表性,煤样选用无烟煤(WYM)。采样后,将工作面中产出的新鲜煤样用黑色塑料避光膜包裹,运回实验室,避免运输过程中样品发生氧化。将煤样的新鲜样品去除表面氧化层后,取其中心煤样,研磨至200目。将研磨筛选得到的煤粉在40℃下真空干燥2h,从而获得WYM样品,密封至深棕色样品瓶中储存备用。煤样的工业分析与元素分析数据见表1。

表1 煤样的工业分析与元素分析

Table 1 Industrial analysis and elemental analysis of coal samples

样品	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C	H	O	N	S
无烟煤(WYM)	1.57	3.46	8.96	86.01	88.56	3.43	7.62	0.27	0.12

1.2 测试方法

利用 Gaussian 16 量子化学软件对所建立的煤分子片段模型进行几何优化与频率(Opt + Freq)计算。计算方法选用密度泛函理论(DFT),采用 B3LYP 杂化泛函结合 6-311G(d) 基组进行处理。B3LYP 泛函在有机分子及煤相关模型的结构优化、能量计算和振动分析中已被广泛验证,能够在保证精度的同时控制计算成本;6-311G(d) 基组则适用于中等体系,对电子结构描述较为平衡,具有较强的适用性^[5]。计算参数设定:任务类型为“几何优化 + 频率分析”(opt + Freq),采用 DFT 基态方法,保持默认自旋多重度,泛函选用 B3LYP,基组选取 6-311G(d)。为确保计算结果的稳定与可靠,在优化过程中对 Kohn-Sham 行列式波函数进行了稳定性测试。若波函数不稳定,则逐步放宽限制重新优化,直至获得稳定解。所有最终结构均经振动频率分析确认无虚频,确认为局部极小点,从而保证构型在热力学和动力学意义上的合理性,为后续静电势、约化密度梯度(RDG)弱相互作用等分析提供可靠基础。

2 模型构建和萃取剂优选

2.1 模型构建

煤作为复杂大分子网络体系,其化学结构尚未被完全解析。当前普遍接受的理论认为,煤分子是由许多相似的基本结构单元通过桥键连接而成^[6-7]。为实现对煤分子中活性基团的离散化与单元化研究,采用 Gaussian 16 软件对构建的分子模型进行几何优化与频率计算(opt + freq)^[8]。

选用的 WYM 分子基本单元以三芳香环为主体结构,其芳香层片碳原子数为 18,芳环桥碳比(X_{BP})为 0.337,结构特征更接近于菲(萘的碳原子数为 10,桥碳比为 0.25,菲的原子数为 14 和桥碳比为 0.4)^[9]。该分子表面官能团主要包括脂肪族侧链、-OH、其他含氧官能团及芳香结构,其中侧链以 -CH₃ 为主,含氧基团则以 -OH、-O-、-C=O- 和极少量 -COOH 形式存在。-OH 含量最高,-O- 次之,但 -O- 结构稳定、低温反应性低,且 -COOH 含量极微可忽略。因此,结合前人研究^[10-11],构建 WYM 活性基团分子模型时选用菲作为核心芳香骨架,并以 -OH、-C=O- 和 -CH₃ 作为主要侧链基团。

通过对 WYM 煤样分析发现,其芳香族取代烃与 -C=C- 的比值较低,反映出取代烃含量相对较少。为明确苯环本身在低温氧化过程中的反应性,将其作为第四类分子侧链引入模型,所构建的完整分子结构见表 2。

表2 煤分子模型结构模型

Table 2 Molecular fragment structure model of coal

煤样	侧链基团	分子结构式
WYM	-OH	
	-CHO	
	-CH3	
	苯环	

2.2 模型静电势分布特征

图 1 为侧链分别连接 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_3$ 和苯环的三芳香环分子静电势 (ESP) 分布图。静电势面图以色谱方式呈现分子表面静电势的高低,其中红色区域代表静电势正值(亲电位点),蓝色区域代表负值(亲核位点),颜色深浅反映静电势绝对值大小,中间值按色阶渐变标示。从图 1 可以看出,图 1(a) 的 $-\text{OH}$ 基团中,静电势极小值 (-25.18 kJ/mol) 位于氧原子周围,表明其为负电势中心;极大值 (53.17 kJ/mol) 出现在与氧相连的

氢原子上,提示该氢原子为亲电反应的主要活性位点。图 1(b) 的苯甲醛结构 ($-\text{CHO}$) 中,醛基氧附近出现极小值 (-36.67 kJ/mol),说明该氧原子在亲电反应中具有显著活性。图 1(c) 的 $-\text{CH}_3$ 基团极小值 (3.62 kJ/mol) 位于某一氢原子附近,表明该氢原子为潜在的亲电位点。图 1(d) 的芳环 π 体系上方/下方存在连续负电势区域,理论上可吸引亲电物种,但由于共轭结构的稳定性及反应能垒较高,其在低温阶段的反应活性相对较弱。



图 1 WYM 分子模型的静电势分布

Fig. 1 Electrostatic potential surface of anthracite molecular model

2.3 萃取剂优选

萃取过程的核心在于有机溶剂与煤分子通过氢键、 $\pi-\pi$ 堆叠等非共价相互作用实现靶向溶解,其效果直接依赖于弱相互作用的稳定性^[12-14]。为实现煤中不同基团(如极性含氧基团与非极性烃类)的选择性调控,必须遵循“相似相溶”原则:极性溶剂依靠强氢键高效清除含氧基团,非极性溶剂(如正己烷、甲苯)则利用范德华力或 $\pi-\pi$ 堆叠分别作用于脂肪烃与芳香烃。相应地,萃取剂的优选关键在于权衡其与特定基团的成键强度及结构兼容性,以协同实现基团的有效离散^[15-16]。

根据煤分子结构特征优选的 4 种萃取剂如图 2 所示。乙二胺(图 2(a))分子中含 2 个氨基,电子富集于氨基处,极性较强,其氨基可与煤分子中的 $-\text{OH}$ 形成 $\text{N}-\text{H}-\text{O}$ 氢键,从而有效萃合并降低煤中 $-\text{OH}$ 含量。N 甲基吡咯烷酮(NMP,图 2(b))分子中吡咯环上的 N 原子电负性较高,可与煤分

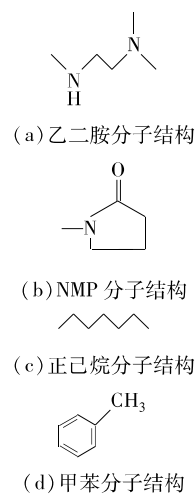


图 2 萃取剂分子结构

Fig. 2 Molecular structure of extractants

子中 $-\text{CHO}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 等含氧基团的 O 原子形成氢键,减少碳氧基团数量。正己烷(图 2(c))作为非极性溶剂,依据“相似相溶”原则可有效溶解煤中

非极性的脂肪烃类基团,且其溶解能力随分子量增大而增强,故选用长链正己烷以提升萃取效果。甲苯(图2(d))同样可萃取碳氢类基团,其苯环结构更能与煤中芳香烃基团发生 $\pi-\pi$ 堆叠,形成较强相互作用,因此对芳香烃具有优于正己烷的离散能力,可有效降低煤中芳香烃含量。

3 结果与讨论

3.1 轨道特性分析

计算方法选择 DFT 理论,具体采用的是 B3LYP 法^[17],基组选择的是 6-311G(d)。通过对反应物和产物进行 opt + freq 计算得到极小值点,在输出文件(.log)Result 中可查找得到各化合物的分子轨道和轨道能量、原子电荷分布、电荷密度、静电势值和热能值^[18]。其中最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)是量子化学中非常重要的参数。前线轨道理论^[19]认为,化学反应的发生是由于 2 个反应物之间 HOMO 和 LUMO 相互吸引,发生电子转移。化学反应成键特性取决于前线轨道的能级及电荷分布。在亲电反应过程中,亲电试剂会进攻 HOMO 值最大的地方,即电子能量最活泼的那个原子。相反的,亲核反应中,亲核试剂会进攻 LUMO 值最小的原子,即可以接受电子的原子^[20-21]。根据前线轨道理论 HOMO-LUMO 能隙越小,分子电子跃迁越容易,反应活性越高(如共轭体系),导致基团热力学稳定性降低但动力学活性增强,反之能隙增大则稳定性提升、反应惰性增强。因此,对构建的活性基团分子结构的 HOMO 和 LUMO 轨道能级进行了模拟计算,并依据前线轨道的能隙值探究了活性基团的氧化反应特性。

分子轨道分析结果(图3)表明,Ar-CHO 的能隙值最小(0.121 50),其电子云易跃迁,化学活性最高;Ar-CH₃能隙值最大(0.132 58),分子稳定性最强。苯环侧链(0.127 77)与 Ar-OH(0.127 96)能隙值相近,其反应活性与稳定性介于两者之间。结合前线轨道理论分析,各基团稳定性排序为:Ar-CHO < 苯环侧链 < Ar-OH < Ar-CH₃,进一步证实 Ar-CHO 为氧化反应中的优先活性位点,而 Ar-CH₃则表现出最高的化学惰性。

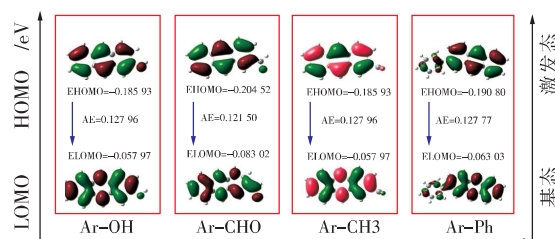


图3 WYM 小分子模型前线轨道电子云分布

Fig. 3 Distribution of electron clouds in the front orbitals of anthracite small molecule models

3.2 煤自燃活性基团与萃取剂分子间弱相互作用

在煤样分子模型和有机溶剂分子的静电势分析的基础上,采用约化密度梯度分析,对有机溶剂分子与煤样分子之间的弱相互作用进行了计算及分析^[22-26]。RDG 分析作为最常用、最经典的弱相互作用分析方法——拓扑分析(AIM)的延伸,可以可视化地分析分子间的弱相互作用。该方法中 $\text{sign}(\lambda_2)\rho(\text{a. u.})$ 是通过对电子密度(λ_2)进行数学处理,使得其可以在 $x=0$ 的横向坐标轴上呈现近对称的图形,从而解决了 AIM 方法中无法直观判断分子间吸引与排斥作用的缺点。 $\text{sign}(\lambda_2)\rho(\text{a. u.}) < 0$ 则表明表示电子密度成凹陷,为吸引作用, $\text{sign}(\lambda_2)\rho(\text{a. u.}) > 0$ 则表明表示电子密度成凸起,为排斥作用。

3.2.1 乙二胺萃取剂

图4显示 Ar-OH 型 WYM 分子与乙二胺的相互作用特征。RDG 分析表明,在 $\text{sign}(\lambda_2)\rho(\text{a. u.})$ 值约为 -0.012 处存在低密度 spike(对应 N-H-O 氢键);但相比其他基团(如 Ar-CHO),其作用强度显著降低(spike 密度下降约 40%),表明乙二胺对 Ar-OH 的靶向萃取能力有限。

3.2.2 NMP 萃取剂

图5显示 NMP 与 Ar-CO 型 WYM 分子的相互作用特征。RDG 分析表明,在 $\text{sign}(\lambda_2)\rho(\text{a. u.})$ 值约为 -0.025 处存在显著 spike(对应 C-H-O 氢键),且无正值 spike,表明氢键主导作用。图5(b)进一步显示,NMP 分子通过 C-H-O 键靶向碳氧侧链,并伴随芳环 H- π 弱相互作用,综合作用强度显著高于其他萃取体系,证实其对 Ar-CO 基团的高效萃取能力。

3.2.3 正己烷萃取剂

图6显示正己烷与脂肪族侧链的 WYM 分子的相互作用特征。RDG 分析表明,在 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$

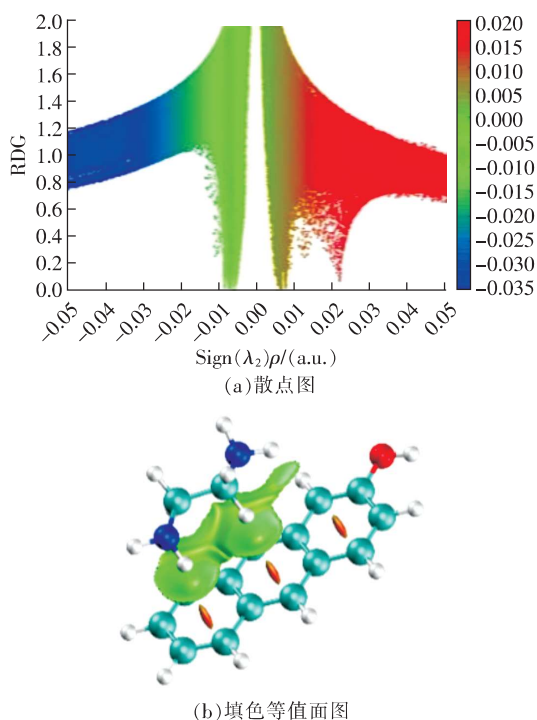


图 4 侧链含-OH 基团的 WYM 分子模型与乙二胺的 RDG 分析

Fig. 4 Reduced density gradient(RDG) analysis of the WYM molecular model with side chains containing -OH groups and ethylenediamine

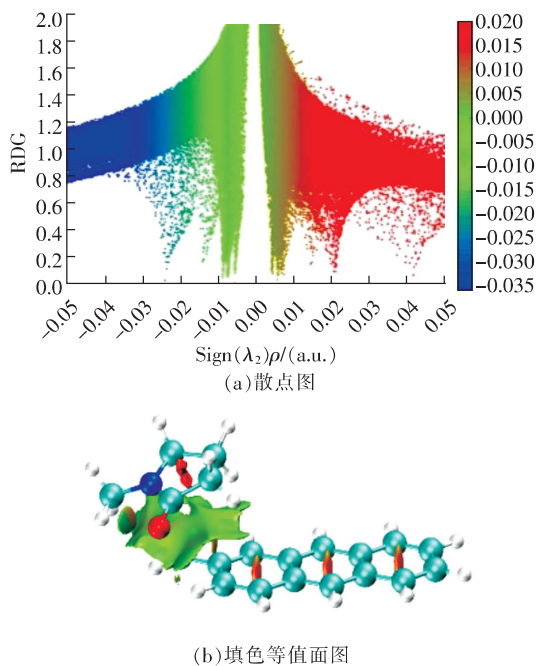


图 5 侧链含碳氧基团的 WYM 分子模型与 NMP 的 RDG 分析

Fig. 5 Reduced density gradient(RDG) analysis of the WYM molecular model with side chains containing carbon-oxygen groups and NMP

(a. u) 值约为 -0.0011 处存在独特 spike (对应 H-H 色散力), 区别于其他萃取体系。图 6 (b) 证实, 正己烷通过末端 H 原子与脂肪族侧链间的弱色散力, 实现靶向结合, 表明其对脂肪族侧链的基团具有特异性萃取能力。

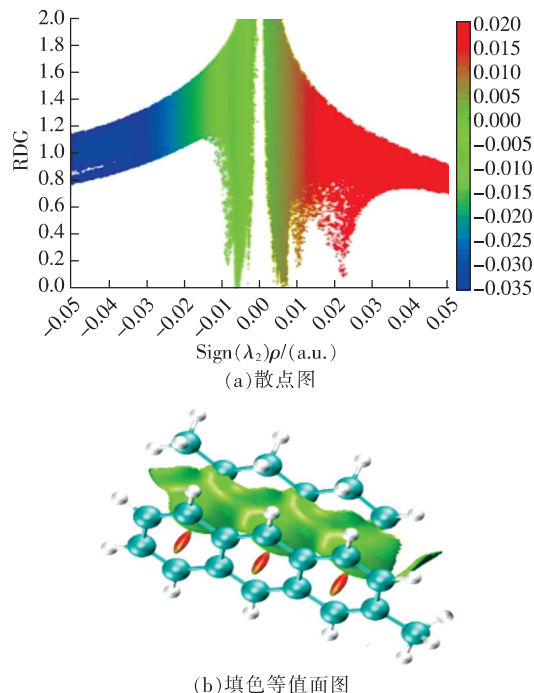


图 6 侧链含脂肪族基团的 WYM 分子模型与正己烷的 RDG 分析

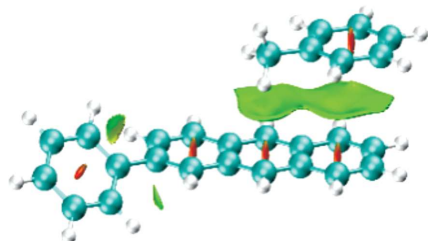
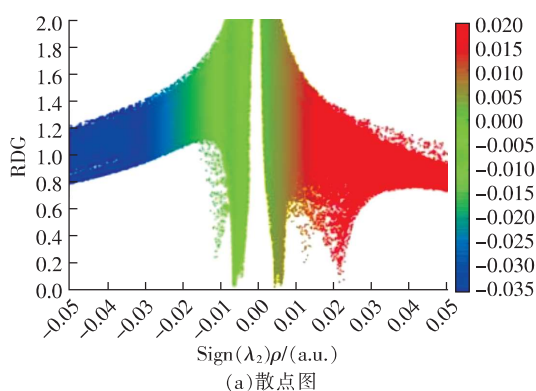
Fig. 6 Reduced density gradient(RDG) analysis of the WYM molecular model with side chains containing aliphatic groups and n-Hexanes

3.2.4 甲苯萃取剂

图 7 显示甲苯与 Ar-aryl 型 WYM 分子的相互作用特征。RDG 分析表明, $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$ 区域的 3 个 spike 对应芳环空间位阻效应 (含范德华作用), 而 $\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0.012$ 处 spike 源于芳环邻位 H 间弱氢键; 图 7 (b) 进一步揭示甲苯与 WYM 芳环间形成强 $\pi-\pi$ 堆叠作用^[27-29], spike 位于 $\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0.008$ 处, 其协同效应显著提升结构稳定性, 使甲苯对侧链为芳香族的基团萃取效率远超常规萃取剂 (如正己烷), 证实其对芳香族物质的高效靶向分离能力。

NMP 通过强氢键优先靶向含 -OH 与碳氧基团侧链的分子 (对应图 7 (a) 中显著 spike), 其萃取能力排序为 -OH 侧链 > 碳氧基团侧链 > 芳香族侧链 > 脂肪族侧链; 对含 -CHO 侧链分子则通过多弱

氢键作用 (spike 更密集)。正己烷主要依赖脂肪族侧链的 H-H 色散力 (spike 较大), 萃取能力排序为脂肪族侧链 > 芳香族侧链 > -OH 侧链 > 碳氧基团侧链。甲苯通过 $\pi-\pi$ 堆叠与芳香族侧链特异性结合 (spike 仅存于 $\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0.012$ 处), 对其他侧链无显著作用, 其萃取能力排序为芳香族侧链 > 碳氧基团侧链 > 脂肪族侧链 > -OH 侧链。3 类萃取剂中, NMP 对极性基团 (-OH/-CHO) 的靶向性最强, 甲苯对芳香族特异性最高, 正己烷则专攻脂肪链。



(b)填色等值面图

图7 侧链含芳香族的WYM分子模型与甲苯的RDG分析

Fig. 7 Reduced density gradient (RDG) analysis of the WYM molecular model with side chains containing aromatic groups and toluene

3.3 萃取效果分析

RDG 分析为基于量子化学计算的模拟方法, 用于预测分子间弱相互作用类型与强度。为验证其预测结果的可靠性, 通过傅里叶红外光谱 (FT-IR) 试验, 对比分析萃取前后煤样中各类官能团的含量变化, 从而间接验证模拟所揭示的萃取剂-基团间作用趋势。萃取前后不同官能团含量如图 8~11 所示。

基于傅里叶红外光谱分析结果可知, 乙二胺、NMP、正己烷和甲苯 4 种萃取剂分别对煤分子中的 -OH、碳氧基团、脂肪族基团和芳香族基团表现出

明显的选择性萃取作用。具体而言, 经乙二胺萃取后, WYM 煤样中 -OH 基团含量下降 9.686%; NMP 萃余煤样中碳氧基团含量降低 3.6157%; 正己烷处理后的脂肪族基团含量减少 3.136%; 甲苯萃余煤样中芳香族基团含量亦下降 3.136%。以上数据表明, 乙二胺对 -OH 基团的萃取效果最为显著, NMP 对碳氧基团具有良好的萃取能力, 正己烷和甲苯则分别对脂肪族和芳香族基团具有优选萃取作用, 该结果与前期模拟计算所得结论一致。

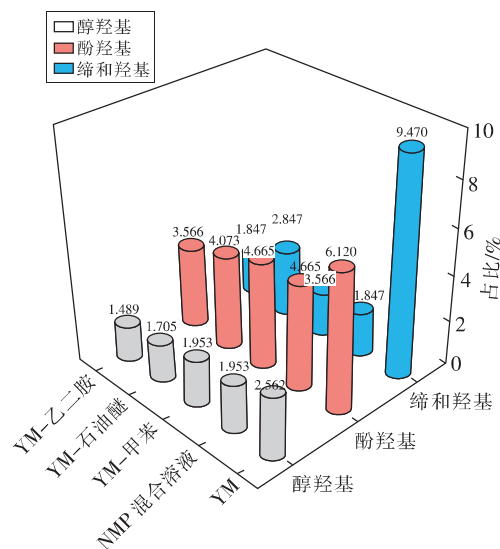


图8 WYM与4种萃余煤样的-OH基团含量对比

Fig. 8 Comparison of the carbon and oxygen group content of WYM and its four extracted coal samples

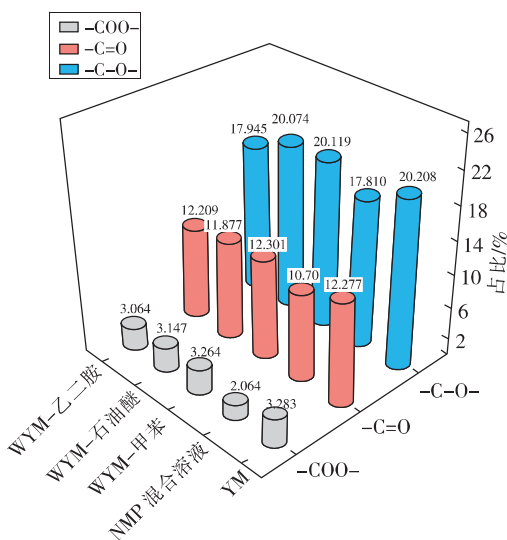


图9 WYM与4种萃余煤样的碳氧基团含量对比

Fig. 9 Comparison of the carbon and oxygen group content of WYM and its four extracted coal samples

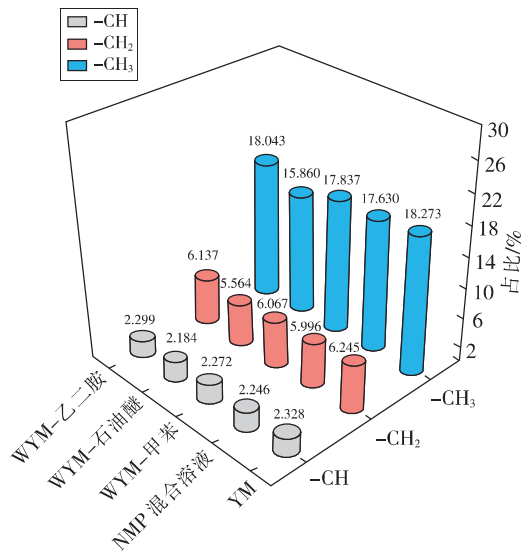


图10 WYM与4种萃取煤样的脂肪族基团含量对比
Fig. 10 Comparison of aliphatic group content between WYM and its four extracted coal samples

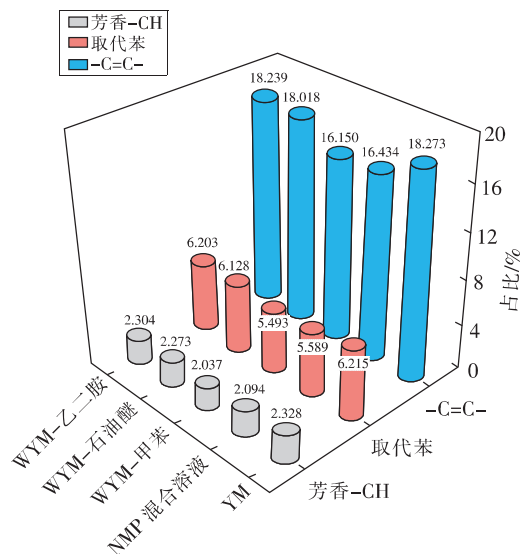


图11 WYM与4种萃取煤样的芳香族基团含量对比
Fig. 11 Comparison of aromatic group content between WYM and its four extracted coal samples

4 结论

1)煤活性基团的静电势分布存在显著差异,直接影响其反应活性位点的分布。含氧基团(-OH、-CHO)的氧原子周围呈现明显的负电势特性,其静电势极小值分别约为-25.18 kJ/mol和-36.67 kJ/mol,表明这些位置为亲电反应的主要活性区域,极易受到氧原子攻击;Ar-CH₃基团的活性位点则位于氢原子附近(ESP极小值为3.62 kJ/mol),而芳香环虽存在连续负电势区,但

在低温条件下反应活性较弱。

2)煤自燃关键活性基团的稳定性顺序为:Ar-CHO > 苯环侧链 > Ar-OH > Ar-CH₃。该顺序由HOMO-LUMO能隙值决定,其中Ar-CH₃的能隙最大(0.132 58 a. u.),分子结构最为稳定,但其氢原子易受攻击进而引发夺氢反应;Ar-CHO的能隙最小(0.121 50 a. u.),电子云最易跃迁,化学活性最高,是氧化反应中的优先位点。

3)约化密度梯度(RDG)分析与FTIR试验共同表明,不同萃取剂对煤中活性基团的靶向萃取能力与模拟预测的弱相互作用机制高度吻合。乙二胺通过N-H-O氢键对-OH基团表现出最强的萃取效果,含量下降9.686%;NMP借助N-H-O氢键作用于碳氧基团,含量降幅为3.616%;正己烷依靠色散力靶向脂肪族结构,含量减少3.136%;甲苯则通过π-π堆叠高效萃取芳香族组分,含量降幅3.136%。所以,弱相互作用类型直接决定了萃取过程的选择性与效率。

参考文献(References):

- [1] 邓军,周佳敏,白祖锦,等.瓦斯对煤低温氧化过程微观结构及热反应性的影响研究[J].煤炭科学技术,2023,51(1):304-312.
DENG Jun,ZHOU Jiamin,BAI Zujin,et al. Effect of gas on microstructure and thermal reactivity of coal during low temperature oxidation[J]. Coal Science and Technology,2023,51(1):304-312.
- [2] 袁迎春.不同变质程度煤样自燃过程中微观结构变化特征及宏观表现研究[D].包头:内蒙古科技大学,2022.
YUAN Yingchun. Research on microstructure change characteristics and macroscopic performance of coal samples with different metamorphic degrees during spontaneous combustion[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology,2022.
- [3] 侯钦元,翟小伟,宋波波,等.煤微观基团与自然发火危险性相关分析[J].煤矿安全,2022,53(4):13-19.
HOU Qinyuan,ZHAI Xiaowei,SONG Bobo,et al. Correlation analysis of coal micro-groups and spontaneous combustion risk[J]. Safety in Coal Mines,2022,53(4):13-19.
- [4] YIN J N,LIN X C,WANG C H,et al. Identification of the transformation features of heteroatomic compounds in a low rank coal by combining thermal extraction and various analytical approaches[J]. Fuel,2020,270:117480.

- [5] ZHANG Y N, SHU P, et al. Analysis of oxidation pathways for characteristic groups in coal spontaneous combustion[J]. *Energy*, 2022, 254: 124211.
- [6] LUO Q, LIU W, ZHUO Q. The mechanism of ozone oxidation of coal and the revelation of coal macromolecular structure by oxidation products[J]. *ACS Omega*, 2023, 9(1): 753–770.
- [7] MA X, DONG X, FAN Y. Prediction and characterization of the microcrystal structures of coal with molecular simulation[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(3): 3097–3107.
- [8] 刘松, 孟江平, 郑士远. Gaussian 系列软件在有机化学反应机理讲解中的研究与应用[J]. *广东化工*, 2021, 48(19): 253–255.
LIU Song, MENG Jiangping, ZHENG Shiyuan. Research and application of reaction mechanism teaching using gaussian series software in organic chemistry [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(19): 253–255.
- [9] KATO S, KUWAKO S, TAKAHASHI N, et al. Benzo and naphthopentalenes: Syntheses, structures, and properties [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2016, 81(17): 7700–7710.
- [10] CHEN C, KACARAB M, TANG P, et al. SOA formation from naphthalene, 1-methylnaphthalene, and 2-methylnaphthalene photooxidation [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 131: 424–433.
- [11] 周俊杰, 王娟, 汤松臻. 煤分子成键特性及化学反应性研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2026, 43(1): 7–12.
ZHOU Junjie, WANG Juan, TANG Songzhen. Study on bonding characteristics and chemical reactivity of coal molecules[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2026, 43(1): 7–12.
- [12] LIU X, HU Z, HU D, et al. Degradative solvent extraction of low rank coal: Structural evolution of extraction products[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 177: 106290.
- [13] 周西华, 张潇文, 白刚, 等. 煤矿热动力灾害防控研究现状及趋势综述[J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(5): 534–544.
ZHOU Xihua, ZHANG Xiaowen, BAI Gang, et al. Overview of the current status and trends in research on prevention and control of thermal power disasters in coal mines [J]. *Journal of Liaoning Technical University (Natural Science)*, 2024, 43(5): 534–544.
- [14] 薛文海, 杜美利, 刘忠诚, 等. 萃取方式对黄陵煤分子结构特征影响[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(7): 96–102.
XUE Wenhai, DU Meili, LIU Zhongcheng, et al. Effect of extraction methods on molecular structure characteristics of Huangling coal [J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(7): 96–102.
- [15] 张爱然, 苗洁, 张珍珍, 等. 溶剂萃取煤中可溶有机质的影响因素[J]. *山西大同大学学报(自然科学版)*, 2021, 37(6): 105–107.
ZHANG Airan, MIAO Jie, ZHANG Zhenzhen, et al. Study on influencing factors of solvent extraction of soluble organic matter [J]. *Journal of Shanxi Datong University (Natural Science Edition)*, 2021, 37(6): 105–107.
- [16] 张子豪, 肖前, 林海, 等. 基于离子交换固相萃取-高效液相色谱-串联质谱技术测定消毒液中阳离子表面活性杀菌剂[J]. *分析科学学报*, 2023, 39(5): 537–542.
ZHANG Zihao, XIAO Qian, LIN Hai, et al. Determination of cationic surface active bactericides in disinfectants based on ion exchange solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Sciences*, 2023, 39(5): 537–542.
- [17] ZHANG Z, KANG Q, YUN T, et al. Density functional theory investigation of possible structures of radicals in coal undergoing O₂ chemisorption at ambient temperature [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(1): 953–958.
- [18] 毕皓东, 汪影, 赵旭, 等. 异双活性基染料-纤维素化合物碱性水解的理论计算[J]. *丝绸*, 2024, 61(4): 9–17.
BI Haodong, WANG Ying, ZHAO Xu, et al. Theoretical calculation of alkaline hydrolysis of heterobifunctional reactive dye-cellulose compounds [J]. *Silk*, 2024, 61(4): 9–17.
- [19] 栾添, 匡学衡, 王维, 等. 量子计算模拟物理系统进展[J]. *计算机科学与探索*, 2024, 18(11): 2787–2797.
LUAN Tian, KUANG Xueheng, WANG Wei, et al. Research on progress of quantum computing simulation of physical systems [J]. *Exploration of Computer Science and Technology*, 2024, 18(11): 2787–2797.
- [20] 李慧玲, 杨敏, 孙金, 等. 一例含阴离子水簇的钴配合物的合成、结构及理论研究[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(12): 2293–2299.
LI Huiling, YANG Min, SUN Jin, et al. Synthesis, crystal structure and theory studies of a cobalt complex with anion-water cluster [J]. *Journal of Intraocular Lenses*, 2021, 50(12): 2293–2299.
- [21] 葛岭梅, 薛韩玲, 徐精彩, 等. 对煤分子中活性基团氧化机理的分析[J]. *煤炭转化*, 2001(3): 23–28.
GE Lingmei, XUE Hanling, XU Jingcai, et al. Study on

- the oxidation mechanism of active groups of coal[J]. *Coal Conversion*, 2001(3):23–28.
- [22] 拜云龙,惠双琳,李慧刚,等.采空区遗煤自燃“三带”及有害气体分布数值模拟[J].*辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*,2024,43(6):641–647.
BAI Yunlong, HUI Shuanglin, LI Huigang, et al. Numerical simulation study on the distribution of residual coal spontaneous combustion in goaf “three zones” and harmful gases[J]. *Journal of Liaoning Technical University (Natural Science)*, 2024, 43(6):641–647.
- [23] 曹佃光,张伟,张伟光,等.老化条件下基于分子模拟的SBS改性沥青自愈合性能研究[J].*辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*,2024,43(6):682–691.
CAO Dianguang, ZHANG Wei, ZHANG Weiguang, et al. Study on self-healing properties of SBS-modified asphalt under aging conditions based on MD simulation [J]. *Journal of Liaoning Technical University (Natural Science)*, 2024, 43(6):682–691.
- [24] 毛凯敏,莫文龙,马凤云,等.淖毛湖褐煤分级萃取可溶有机质的组成结构特征及萃余残渣的热转化性能[J].*燃料化学学报*,2021,49(10):1389–1401.
MAO Kaimin, MO Wenlong, MA Fengyun, et al. Composition and structure characteristics of soluble organic matter from Naomaohu lignite by sequential extraction and thermal conversion performance of the corresponding residue[J]. *Journal of Fuel Chemistry*, 2021, 49(10):1389–1401.
- [25] 季亮,王伟,杨宏涛,等.不同表面活性剂对镜煤和暗煤的润湿性影响[J].*西安科技大学学报*,2024,44(1):144–154.
JI Liang, WANG Wei, YANG Hongtao, et al. Influence of different surfactants on wettability of vitrain and durain[J]. *Journal of Xi’an University of Science and Technology*, 2024, 44(1):144–154.
- [26] 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):925–933.
XIA Yan, XU Rui, LU Xuezhong, 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):925–933.
- [27] 侯玉亭,肖旸,张英超,等.煤低氧自燃及其残余物复燃特征试验研究[J].*西安科技大学学报*,2024,44(4):720–729.
HOU Yuting, XIAO Yang, ZHANG Yingchao, et al. Experimental study on the characteristics of coal spontaneous combustion under oxygen-depleted atmosphere and re-ignition of its residues[J]. *Journal of Xi’an University of Science and Technology*, 2024, 44(4):720–729.
- [28] 郝晋辉,王林芝,宋军,等.难浸润无烟煤分子模型构建[J].*煤炭与化工*,2024,47(9):147–156.
HAO Jinhui, WANG Linzhi, SONG Jun, et al. Construction of molecular model of refractory anthracite[J]. *Coal and Chemical Industry*, 2024, 47(9):147–156.
- [29] 乔云霞,陈曦,葛少成,等.煤中侧链官能团与水分子间的量子化学模拟[J].*矿业安全与环保*,2024,51(3):79–91.
QIAO Yunxia, CHEN Xi, GE Shaocheng, et al. Quantum chemical simulation between side chain functional group and water molecules in coal[J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2024, 51(3):79–91.

(责任编辑:高佳)