# 第一章 绪论

## 1.1中国炼焦煤资源利用现状

能源是人类赖生存和持续发展的重要物质基础，煤炭是化石燃料范畴内最重要的一块拼图。中国是世界上最大的煤炭生产国和消费国，近五年来中国的能源消费和生产增速都远低于近期历史平均水平，但中国仍主导着世界煤炭市场，并在本国能源结构中的煤炭的使用比重高达67%，是世界上最大的煤炭生产国和消费国。以2013年为例，中国的煤炭消费增长4%，不足其过去十年平均水平的一半。表1和表2分别为2013年以来中国的煤炭资源使用统计情况和中国煤炭资源储量统计。

表1-1 2013-2017年中国的煤炭资源使用统计

Table1-1 Statistics of Coal Resources Use in China from 2013 to 2017

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 年份 | 无烟煤和烟煤储量 | 次烟煤和褐煤储量 | 总计 | 储产比(R/P) | 煤炭使用比重/% | 煤炭消费增长/% | 煤炭生产增长/% |
| 2013 | 49800 | 45200 | 95000 | 29 | 67.0 | 4.0 | 1.2 |
| 2014 | 53100 | 47600 | 100700 | 30 | 66.0 | 4.1 | -2.6 |
| 2015 | 62200 | 52300 | 114500 | 31 | 64.0 | -1.5 | -2.0 |
| 2016 | 230004 | 14006 | 244010 | 72 | 62.0 | -1.6 | -7.9 |
| 2017 | 130851 | 7968 | 138819 | 39 | 60.4 | 0.5 | 3.6 |

注：(1)储量/产量（R/P）比率——前一年年底剩余储量与该年度的产量之比；

(2) 无烟煤和烟煤储量、次烟煤和褐煤储量及总计单位：百万吨；

(3) 数据来源：BP世界能源统计年鉴(2014-2018)。

表1-2 2013-2017年中国煤炭资源储量统计

Table 1-2 Statistics of Coal Resources Reserves in China from 2013 to 2017

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 年份 | 查明资源/亿吨 | 增减变化/% | 新增查明资源储量/亿吨 | 增减变化/% | 预测资源量/亿吨 | 查明资源率/% |
| 2013 | 14842.9 | 4.5 | 673.0 | 29.2 | 36500 | 29.0 |
| 2014 | 15317.0 | 3.2 | 561.0 | -16.7 | 38000 | 29.6 |
| 2015 | 15663.1 | 2.3 | 390.3 | -30.4 | 38796 | 30.0 |
| 2016 | 15980.01 | 2.0 | 606.8 | 55.5 | 38796 | 30.3 |
| 2017 | 16666.73 | 4.3 | 815.6 | 34.4 | 39000 | 31.0 |

注： 数据来源：中国矿产资源报告(2014-2018)

由BP世界能源统计表1-1可以看出在全国范围内从2013年至2016年无烟煤和烟煤的探明储量逐渐增加，而2017年的探明储量有所降低但仍比2015年以前要多2倍；而2013年至2015年次烟煤和褐煤的探明储量每年有很少量的增加，而2016和2017年的探明储量急剧减小；同时从2013年至2016年我国的煤炭使用比重始终逐年下降并稳定在60%至67%之间；对于我国的煤炭消费，2013年与2014年基本持平，2015年与2016年都在上一年的基础上都有1.5%左右的减少，而2017的煤炭消费又有0.5%的增长；对于我国的煤炭生产，2013年相对于2012年有所增加，而2014、2015与2016年连续三年煤炭产量都为下降趋势，2017年又有了的反弹。从储量、煤炭使用、煤炭消费与煤炭生产的变化来看我国的能源使用结构比较稳定，并且严重依赖煤炭这种一次能源的情况有所改善。

以中国第一炼焦煤资源基地第一煤炭大省山西省为例[]，山西省具有丰富的炼焦煤资源，品种齐全，开发条件较好．改革开发以来山西炼焦煤产业得到迅速发展。根据山西省国土资源厅资料，截至2006年10月。山西省各类炼焦煤生产矿井l 466个。产能44583万妇．生产炼焦煤矿井占各类生产矿井的53．5％，生产炼焦煤矿井产能占各类矿井产能的63．6％。2006年山西省煤炭工业各类炼焦煤洗煤厂55座．产能8 099万t/a．比2003年洗煤厂数增加了19．6％，产能增加了85．2％。2006年山西省炼焦煤产量为30 552万t，比2003年增加了16462万t，增加幅度为116．8％。炼焦煤产量占全省煤炭产量的52．6％。占全国炼焦煤产量31．2％，居全国第一位。2006年山西煤炭工业生产炼焦精煤4 271．28万t，比2003年增加了1667．83万t．增加幅度为64．0％。2006年30家国有重点炼焦煤洗煤厂平均精煤灰分为10．53％。山西省依托丰富的炼焦煤资源，适应国际、国内经济发展的需要，大力发展焦化产业，目前已发展成为全国乃至全球焦炭产量最大、输出量最多的生产基地．其市场分布广泛，除销往全国多个省市自治区外。还出El到日本、韩国、菲律宾、朝鲜、印度、台湾等国家和地区。截至2005年底，全省焦化企业数为189个。设计生产能力13 283万t，a，已投产的生产能力10512万t／a。2005年全省焦炭产量7 981万t，占全国和世界焦炭产量的31．4％与17％；2005年全省焦炭出口货源量1 107万t，占全国焦炭出口量的87％．山西焦炭在世界焦炭贸易中拥有话语权。

山西省煤炭开发强度很大[]，其中无序开发。不合理利用的情况较严重，采出的炼焦煤中用于炼焦的只有大约一半。

1.2 煤大分子结构及分子模拟

1.2.1 煤大分子结构模型的研究进展

上世纪五十年代，有关煤炭的基本理论如煤岩学和煤的诞生，煤结构模型和粘结成焦机理等方面的科研工作也有了理论基础，这些理论可以合理的解释关于煤在开采、利用过程中的物理、化学现象。伴随着计算机科学技术的发展，世界各地的学者不断尝试从微观尺度对煤的物理化学性质进行探索，研究煤的微观分子结构为煤及煤层气的开发提供理论支持。关于煤的化学结构模型的构建早有研究，1942年美国学者Fuchs[1]构建了第一个具有代表性，并含有较多数量的缩合芳香环及其周围的含氧官能团的煤大分子结构模型后，为各学者研究煤结构奠定了坚实的基础。

20世纪60年代以来，在美苏冷战的影响下，高速发展的现代测试技术如傅里叶变换红外光谱及核磁共振波谱在煤化工中得以应用，使各学者可以通过测试得到更为详尽的表征煤结构的信息。1975年英国学者Peter H. Given根据一个煤化程度较低样品的结构信息表征，提出了著名的Given三维大分子结构模型，该模型由几个长链芳香萘环组成，且芳环之间由氢化芳环组成。这在煤大分子结构发展历程中具有跨时代的历史意义，但此模型的缺点是没有给出有关S在模型上的结构信息。

1985年美国学者W. H. Wiser在前人的基础上，第一次提出了具有现代概念的低煤化烟煤的大分子结构Wiser模型（图1-1），该模型内的芳环结构包含了1-5个苯环，芳环之间以脂肪桥建与醚键等作用较弱的键连接， O、N、S杂原子也被比较正式地结合在了煤结构分子上，如吩噻等杂原子结构。除此之外，与Wiser模型齐名的是美国学者J. H. Shinn在1984年提出的Shinn模型，Shinn模型的相对分子质量高达10023，分子式为C661H561N4O74S6，通过这两个大分子结构模型可以从微观角度研究得到煤的部分化学性质。



图1-1 Wiser模型

Fig. 1-1 Wiser Model

在煤的物理结构模型方面，1954年P. B. Hirsch根据X射线衍射图谱的研究结果进行整理分类分析，提出了将不同煤化程度的煤划分为敞开式、液体以及无烟煤三种物理结构模型，此模型比较直观的解释了煤中的交联结构、无定型结构与孔隙结构，对煤结构的研究具有一定的促进意义。

1986年Peter H. Given根据H-NMR谱图关于煤中质子的弛豫时间有差别的现象，提出了著名的Host-Guest两相模型（图1-2），此模型第一次指出了煤中固定相大分子既有共价键交联结合，也有流动相小分子作用力的物理缔合。从另一方面来看，煤中的主体为多聚集态芳环，煤阶相近的煤种主体是一致的，而作为客体的流动相小分子柔和在了主体之中。



图1-2 两相模型

Fig. 1-2 Two-phase Model

1992年日本学者Nishioka M在溶剂萃取试验的基础上，提出了基于单相模型的缔合模型（图1-3）。此模型构建在连续分子量分布的煤分子上，煤中不存在共价键，芳香族官能团之间以静电型或其他联合力连接，由于这些力的积累作用从而形成体积更大的联合体，最后再形成多孔的煤。

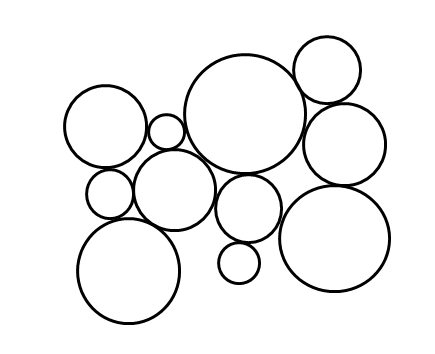


图1-3 缔合模型

Fig. 1-3 Associated Model

1985年美国学者[Andrew Oberlin](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014579304006490" \l "!)利用高分辨透射电镜为主要工具对煤结构进行研究之后第一次提出了稠环个数居多的Oberlin模型，此模型近似为Fuchs模型与Hirsch模型的结合，其中最大含有8个苯环。

1990年波兰学者Grigoriew利用基于X射线衍射径向分布函数，研究了煤的内部结构后提出了Sphere模型，此模型一共有两个特点，第一次构建出具有20个苯环的稠环芳香大分子结构模型；从另一方面解释了煤的电子谱与颜色的形成因素。

进入到20世纪，集成电路的发展及计算机算力的大幅度提高，一大批优秀的数据处理软件相继出现，包括Origin、[ACD/ChemSketch](http://www.baidu.com/link?url=50J-tIXXN-auStkFWcvMLxHnRF9OqEOU-tqUOTGkkWqkz6fVeEM-ejy1Wv7PSvHJl7AJIQW20pN5oubzyZMBP_" \t "_blank)，煤的大分子结构模型的研究也进入了一个新的阶段。

贾建波[3] 使用固体13C-CP/MAS NMR 测试对神东2-2煤镜质组进行C原子结构分布特征的表征，得到运用ACD/CNMR predictor 软件对样品的大分子结构模型的13C化学位移进行计算，经过模型修正最终得到最优的大分子结构模型。此结构模型中芳香碳原子主要包括萘、苯环和含杂原子的芳香环。

相建华[4-5]分别对成庄无烟煤（图1-4）和兖州煤进行大分子结构模型构建。对样品进行13C CP/MAS NMR测试并进行分析，利用13C CP/MAS NMR分峰谱图拟合分析，计算得到芳香桥碳与周碳之比，再根据芳香结构单元的比例构建大分子结构模型。其中成庄无烟煤大分子结构模型中芳香碳以最多不超过5个苯的环状结构为主，脂肪碳以甲基、乙基以及环烷烃为主要形态，杂原子方面其中O原子以羰基、羟基以及醚氧基的形式存在，N原子以吡咯的形式存在；兖州煤大分子结构模型中芳香结构以苯为主，脂肪结构以脂肪侧链、环烷烃和氢化芳环组成，且甲基、亚甲基和次甲基的含量相当，杂原子方面其中O原子以羧基、羰基与羟基的形式存在，N原子以吡啶与吡咯的形式存在，S原子以噻吩型硫的形式存在

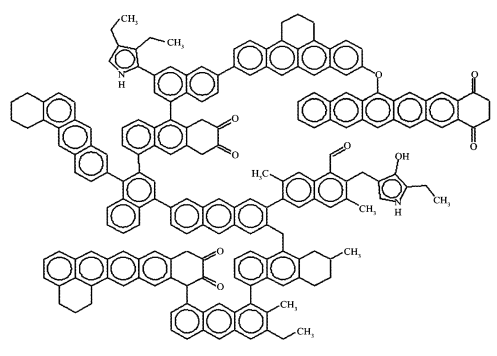


图1-4 成庄煤样大分子结构模型

Fig. 1-4 Model of Macro-molecular Structure in Chengzhuang Coal Sample

马延平[]对样品进行13C CP/MAS NMR和XPS测试并进行分析，结合元素分析和工业分析，构建大分子模型。运用13C-NMR预测软件ACD／CNMR predictor计算了大分子结构模型的13C化学位移。与实验13CNMR谱图相比较，对大分子结构模型进行修正，获得了13C NMR计算与实验谱图吻合较好的大分子结构模型。此结构模型中芳香结构以蒽为主要组成部分，脂肪结构以脂肪侧链为主要存在形式，杂原子部分O原子以醚键、羟基和羰基的形式存在，N原子以吡啶吡咯的形式存在。

张莉[]对伊敏五牧场11号原煤进行大分子结构模型构建（图1-5）。构建过程中运用工业分析、元素分析、13C-NMR、FTIR、XPS等数据进行分析，在此基础上获取煤大分子结构模型中碳骨架、脂肪以及含氧官能团类型及比例、N原子的赋存形态及比例等结构信息，通过这些信息来构建与核磁共振谱图吻合较好的大分子结构模型。此结构模型中芳香结构以苯、萘、蒽、菲为芳香结构为主，结构中还有醚键、氢化芳环以及邻位亚甲基等桥键，甲基和脂肪短链分布在芳香单元的边缘，杂原子部分O原子以酚羟基、羰基、羧基的形式存在，N原子分别以吡啶和吡咯的形式存在。

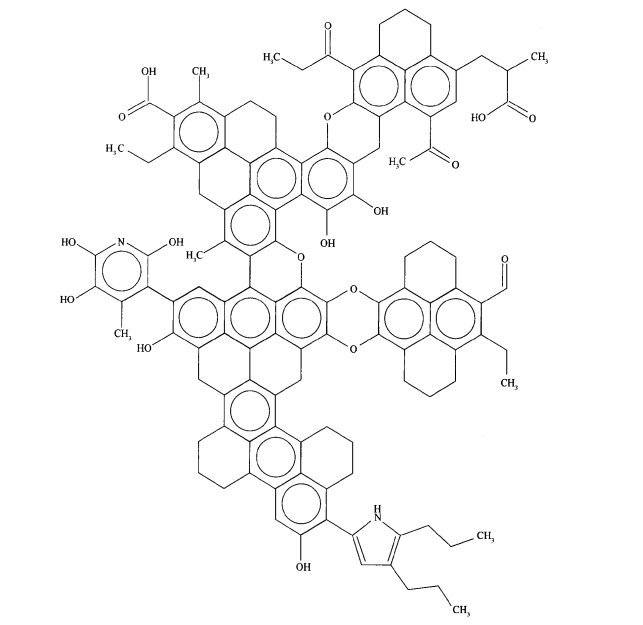


图1-5 伊敏五牧场11号原煤大分子结构模型

Fig. 1-5 Model of Macro-molecular Structure in WMC No.11 Raw Coal

至此，对煤的化学结构模型的研究，已经到了一个趋于稳定成熟的时期。以上介绍的煤结构模型构成了现代煤大分子结构模型的基本框架，在此基础上为我们进行全面的大分子结构模型研究奠定了坚实的基础。

1.2.2 煤大分子结构的分子模拟

随着计算机辅助技术的发展，为煤聚集态结构模型的构建与模拟打下了坚实的基础，它突破了构建过程中对分子数目和大小的限制，使煤结构的研究取得了突破性进展。利用各种测试手段（XRD、FTIR、XPS）得到的煤结构中含氧官能团、芳香环层间距、芳碳率等结构信息以及各种元素的含量，结合模型构建软件就可以构建煤的三维大分子结构模型。分子模拟技术可对已构建的分子模型的各种物理化学性质进行模拟计算，例如煤结构模型的密度、孔隙率等物理性质，并可与实测数据进行对比来验证煤结构模型的合理性。1992年Carlson[45]第一次将3D建模技术运用到煤结构模型的研究中，建立了煤的第一个3D结构模型，并对煤分子内部的作用力进行了模拟，打开了从微观角度认识煤结构的新篇章。在Carlson之后3D建模技术开始受到重视，越来越多的煤化学工作者开始建立煤的三维结构模型并进行了分子模拟。Marielle R[46]构建了Pocahontas NO.3煤的超大分子模型（C13781H8022O140N185S23），并使用分子模拟技术将其分解为相对分子质量从78到3286的14个小分子化合物。Jonathan P Mathews[47]通过分析高分辨透射电子显微镜照片并结合13CNMR图谱构建了煤的大分子结构模型，并对所建模型进行了分子力学和分子动力学计算，获得了结构模型的吸附热、密度等物理化学性质。

马延平[48]结合XPS、13CNMR、XRD等测试手段构建了柳林3号镜煤吡啶抽提残煤和沥青质的单分子模型，并利用Material studio软件进一步构建了柳林3号煤的超分子结构模型。Argonne Premium煤结构模型包含超过2000个原子，模型的相对分子量非常大，包含有几十个单分子结构，该模型被用于研究H2O、CH4、CO2之间的相互作用。张莉[49]根据煤样的抽提率调整沥青质分子与残煤分子的个数比，构建了煤样的超分子模型并进行了密度模拟计算，得到超分子模型的密度值为1.32g/cm3，略低于煤样的真实密度值。

Solomon[50]等人利用反应分子动力学模拟的方法对Morwell褐煤的热解分离过程进行了模拟，包括试验过程中的脱官能团、分子聚合、重新排列等现象。日本的Nakamura[51]使用CAMD软件采用分子力学的方法建立了Tempoku、Taiheiyo、Akabirah和Yubari四种日本煤的煤分子结构模型，并且模拟计算了四种煤的分子密度，结果表明模拟密度值与实验密度值一致。董夔[52]进行了西铭8号大分子结构模型对甲烷分子的吸附机理模拟，并计算了西铭8号煤饱和吸附态优势吸附位置。林蔚[53]以Wiser煤化学结构模型和煤中的小分子化合物为研究对象，采用ReaxFF-MD方法进行热解模拟获得了煤热解过程中产物的生成规律和反应路径等信息，深入研究了煤加氢热解的机理。孙庆雷[54]对神木煤中不同显微组分的分子模型进行了分子力学和退火动力学模拟，结果表明模型能量组成中键扭转能占主导地位，其次为范德华能，脂肪侧链的扭转使分子体系的能量增加，量子化学模拟结果显示烷基链中的C-C单键键长大于苯环中的C-C单键，稳定性较差。

分子间弱相互作用力在煤聚集态结构形成过程中起着重要作用，煤芳香层片之间的空隙中存在着大量的小分子化合物，因此在煤结构中分子之间的弱相互作用力是普遍存在的。对煤分子之间相互作用力的研究是研究煤聚集态结构模型的一种重要途径，煤分子模型的分子力学模拟结果表明，煤中分子间的弱相互作用力低于化学键键能，但是由于分子间作用力具有方向性和选择性，在聚集态结构形成过程中能够形成某一方向上的强作用力，从而影响聚集态结构的形成。煤分子间的弱相互作用力包括范德华力、氢键、π-π堆积作用等，在变质程度比较低的煤种中，由于羧基、酚羟基、醚氧键等含氧官能团的含量较高，形成的氢键能较大，因此分子间弱相互作用力以氢键为主。而在烟煤、无烟煤煤种中含氧官能团的数量显著减少，氢键能下降，而煤大分子结构中芳香骨架排列有序度比较好，芳香层片之间几乎处于相互平行的状态，因此π-π堆积作用在分子间弱相互作用力中占据主导地位[55]。氢键能虽然在煤中的含量很小，但是煤分子相互识别形成超分子的过程中氢键的作用至关重要。煤中含有六种类型的氢键能，并且主要是分子间氢键，分子内的氢键能很小。

1.3煤的热解模拟

1.3.1 TG/MS热解模拟

*煤炭热加工是当前煤炭加工中最重要的工艺，如大规模的炼焦工业。含碳物料在隔绝空气的条件下受热分解形成固体高碳物质的过程统称为炭化或热解，以煤为原料的干溜过程习惯上称为煤焦化或煤干馈，以生产焦炭、煤气和化工产品为目的的煤干饱又称为炼焦。*

曾凡桂[9]使用热重-质谱联用技术对低阶煤进行热解模拟试验，从而获得了甲烷的生成速率曲线，使用量子化学理论计算得到甲烷的4种生成反应类型，此为在量子化学角度分析煤热解的主要研究方法；李美芬[10]同样采用热重-质谱联用技术对7种低变质程度煤进行热解模拟试验，研究了其热解特征与第一次煤化作用跃变的关系，其中氢气生成的特征温度参数以及动力学参数可以在甲烷生成的参数分析中提供借鉴意义；Feng Han[11]研究了中国西南地区云南省五种褐煤的热分解和析出气体特性，其中官能团对褐煤失重和气相产物演化有显著影响，其关于低温热解的理论不仅对CO2、CO、H2O适用，也可以推广到煤的其他热解产物中；A. Arenillas[12]研究了在草酸钙为基准的优化系统中，无烟煤和三种不同挥发分含量的烟煤的热解行为，描述挥发性有机化合物的瞬时演化过程，得到煤阶变化对不同官能团含量具有依赖性的结论；

Wu L, Zhu Y. Structural Characteristics of Coal Vitrinite during Pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(6):3645-3654.

Li Z K, Wei X Y, Yan H L, et al. Insight into the structural features of Zhaotong lignite using multiple techniques[J]. Fuel, 2015, 153:176-182.

1.3.2 ReaxFF反应力场简介

*煤热解是煤转化过程中的初始阶段，研究煤的热解巧为对后续转化有着重要的作用。但煤热解是自由基驱动的反应，反应快速，难以用实验手段原位检测到自由基的变化情况和反应机理。近几年，分子模拟的方法被广泛用于物理、化学、生物和材料科学中，为从分了角度探索煤热解的反化机理提供了一个新的视角。*

*在诸多分子模拟方法中，ReaxFF力场通过键级来描述体系中的成键和断键，ReaxFF MD结合可以模拟较大的体系（~1000原子），且不需要对反应路径进行事先的定义，有潜力成为研究复杂煤热解及其它类煤化系热解的强有山工具。本论文巧先基于高性能计算方法进一巧提升了化学反应分子动力学ReaxFF MD在桌面计算机上的性能，为快速模拟更大规模的煤热解体系提供了有力的计算程序系统；其次构建了多种大规模的煤模型，并对所构建模型进行了多种模拟条件下的热解研究，探索了不同因素对煤热解行为的影响；最后将ReaxFF MD模拟从煤热解体系扩展到类煤体系，即纤维素的热解研究中。*

*煤的热解是煤转化过程中的第一步，对煤的后续转化（气化、液化、燃烧和焦化等）有着重要的影响，煤的热解与煤的热加工技术极为密切，取得的研究成果对煤炭热加王有直接的指导作用。热解相关研究可指导炼焦工业正确选择原料煤，探索扩大炼焦用煤的途径，从而确定最佳工艺条件，提高产品质量。*

*煤结构和反应性的研究对优化现有煤转化工艺操作，开发新的煤转化工艺都至关重要，但是，由于煤组成元素的复杂性和由变质环境、变质程度及成煤物种不同引起的煤种多样性，给煤结构和反应性的研究带来了巨大困难。虽然从上世纪初就开始对煤成分和结构进行研究，而且伴随着科技的进步，一系列先进的技术和仪器，如TG、GC/MS、NMR、HRTEM、XRD、XPS和FT化等均可用于煤结构和热解反应性的研究上，但是截至目前，对煤的物理结构、化学结构及热解过程的认识仍然存在较多的疑问。*

*随着计算机和模拟手段的发展，研究者们开始尝试从微观尺度对煤的物理化学性质进行研巧，探讨煤热解过程中所表现的内在机理，为煤转化新工艺的开发提供理论支持。煤热解气体产物，如H2、CH4、CO、CO2H2S和HCN等的形成与特定官能团或煤结构有关，因此借助基于反应力场的分子动力学模拟，可以更深入探究煤的热解反应机理。*

1.3.3 基于ReaxFF反应力场的煤热解模拟

Mingjie Gao[13]采用ReaxFF MD进行了超级煤大分子热解模拟，揭示了在煤大分子热解过程中甲烷等气体早期生成的主要反应与羧基和甲氧基密切相关的基本规律；Dikun Hong[14]采用同样的方法对准东煤进行热解模拟揭示了焦油的二次反应机理，为热解模拟提供了新的理论支撑。前人的工作主要是分析煤的热解试验或者煤大分子的热解模拟试验单个方面，为此我们尝试把煤大分子的热解模拟试验与煤的热解试验相结合，对其主要产物甲烷进行分析，在二者之间寻找一定的对应关系。

以描述复杂体系的化学反应为目标而提出的ReaxFF是基于键级的化学反应力场，为系统研究凝聚态性质及处理其中可能存在的化学反应过程提供了可能。在ReaxFF力场中，键级是原子间距离的巧数，在分子动力学的每一个时间巧循环时重新计算，当化学键断裂时，与键级相关的能量和力将变为零。相比于量子化学和经典分子动力学方法，ReaxFF MD能够在不预先定义化学反应路径的前提下模拟具有反应性的分子体系中的化学反应，且具有处理较大体系及凝聚相中的化学反应过程的能力，因此极具潜力。

基于键级的化学反应力场ReaxFF为大规模研究凝聚态的反应性质及探索其中可能存在的化学反应过程提供了可能。相比经典MD方法仅处理体系的物理过程，基于反应力场的ReaxFF MD动态更新分子内各个原子问的连接性，可模拟体系中各原子间化学键的断裂和生成随时间的演变，能够模拟过程中的化学反应；相比QM方法，ReaxFF MD的优势在于能够处理较大体系及凝聚相中的化学反应过程，且无需预先定义反应路径。目前ReaxFF反应力场己经覆盖了周期表中的30多种元素，本论文使用的力场参数覆盖了C、H、O、N、S元素选择LAMMPS于2011年9月17日发布的力场参数版本其它研究各发表的了作将此反应力场运用于不同的体系，包括复杂的煤热解和燃烧体系的研究，获得了较好的结果。

经过最近几年的快速发展，目前ReaxFF反应力场已覆盖了元素周期表中的30多种元素，模拟应用的范围包括高能物质的爆炸反应，晶体及晶体表而的相关作用，热解与燃烧以及其它新材料的开发等多个方面。

ReaxFF MD在碳氢化合物体系上的成功应用，使人们对其在探索复杂体系的化学反应的应用方面产半浓厚的兴趣，并尝试将ReaxFF MD应用到更为复杂体系，煤及类煤物质的热解和燃烧的机理探索。煤及类煤物质的热解为自由基驱动的反应历程，ReaxFF MD能够对该体系中涉及白由基的化学反应进行描述，为煤的热解和燃烧的机理探索提供新的思路。

2009年，Salmon等人首次将ReaxFF MD运用于与煤相关的两个大分子的热裂解模拟研究，其中一个大分子为Morwell褐煤，另外一个为阿尔巴尼亚Botryococcus braunii的生物高聚物。在Morwell褐煤的热解过程中，Salmon发现ReaxFF MD可成功再现热解过程中部分解聚、脱官能团和残基重排等在试验中可推测出的反应。例如，发现脱綾基作用和脱経基作用可生成与芳香环共無的双键；甲氧基被破坏可生成酷类产物；小分子的碳氨化合物主要来源于链轻中C-C键的断裂等反应机理。这些机理解释了褐煤热解主要产物的生成过程。相似地，在阿尔巴尼亚Botryococcus braunii的生物高聚物的热解模拟中，作者采取与Morwell褐煤相同的模型构建方法和模拟策略，并发现该高聚物的热解起始于酷键中C-O的断裂，伴随CO2的生成。Salmon还对己烁的生成进行了详细讨论。这些模拟结果验证了一部分试验结果，显示出ReaxFF MD计算方法可用于帮助探索复杂凝聚相的巧解动力学模型。

稍后由宾夕法尼亚大巧的Castro-Marcano等人利用自主开发的芳香环自动枚举工具Fringe3D，结合Materials Studio构建了目化为止、国际上最大的煤模型伊利诺伊６与煤模型，模型共含有50789个原子。利用该模型和ReaxFF MD，Castro-Marcano等在温度为2000K的条件下进行了恒温模拟(NTV)，探究了硫元素在煤热解过程中的行为及作用，採索了该煤结构的改变和热解发出的反应。由于使用了基于ADF平台的ReaxFF MD模拟，该体系在CPU集群上并行运行需要三个多月的时间，庞大的轨迹义件同时也对模拟结米的分析造成了一定的困难，猜测这是作者只模拟2000K—个温度条件的原因。

伊利诺伊６号煤为高挥发性烟煤，2000K的模拟温度足以让该煤的大部分裂解反应在所模拟的反应时间内发生。该煤热解起始于経基的逸出、氨化芳香结构的脱氨反应及杂原子连接处的断裂反应，主要的热解产物包括氨气、烧基自由基、己稀、乙快、甲醇、乙醇、晓基酪和抗基蔡等，与试验可检测到的产物相符。随着热解的进行，焦油的质量分布会向低质量区移动，这是由于高湿会促进小分子片段的生成。含氧、含氮官能团或是桥键由于其较高的活性会比烧基侧链更容易断裂。Castro-Marcano等仔细地探讨了硫元素对煤热解的影响，讨论了不同类型的含硫官能团在热解过程中各自发挥怎样的作用。

Castro-Marcano等还利用相同的方式建立了伊利诺伊煤的煤焦模型，该煤焦模型含有7548个原子，用于探索不同条件下该煤焦的燃烧反应。借助于Fringe3D程序，实现了煤焦结构构建的自动化，模型中候选芳环的结构片段由程序自动生成，芳环的分布基于该煤焦的高分辨透射电子显微仪(High-Resolution Transmission Electron Microscopy,HRTEM)试验数据。体系中添加杂原子和链烃部分利用Perl脚本程序自动进行，模型辅助构建工具的应用可有效地防止人为构建模型的力不从心和在候选结构选择中的偏好。构建出的煤焦结构符合元素分析、NMR数据、HRTEM获取到的芳香大分子堆叠结构的居状信息（包括层间距和层数等等）及Ｘ射线光电子技术(X-ray Photoelectron Spedroscopy, XPS)检测的结果。由于该煤焦模型与其原煤模型相比仍然较小，对该煤焦模型在不同比率的氧气氛围内分别进行了三个温度(3000, 3500, 4000)的模拟。与原煤热解相似，煤焦的燃烧反应起始于焦炭分子的热断裂，随后才被氧气氧化。也有一部分煤焦被氧气夺取氨，发生攫氢反应，生成H·和HO·自由基。Castro-Marcano等的Ｘ作还揭示了煤焦在燃烧过程中六元环与五元环相互转换机理及小分了的生成规律。

上述的尝试及相关的模拟结果表明ReaxFF MD与合理的煤结构分子模型的稍合，通过模拟探究煤热解和燃烧过程中复杂的化学反巧与相关转化过程是一个行之有效的义法。

最近两年国内也有不少学者利用ReaxFF MD研究小规模的煤体系的相关反应。天津大学的韩优等研究了超临界水状态下煤热解的行为及氨气的生成机理，计算结果表明超临界水的存在可减弱芳环中的C-C键，使得C(环)- C(环)键的断裂能量低于纯煤热解或者煤在真空状态下热解的能量。当芳香化合物裂解成为小的环状化合物，例如四元环和三元环，超临界水的存在会进一步减弱他们的C-C键并诱发这些环状化合物发生开环反应。在这一过程中，超临界水团簇转变为富氨自由基的水团簇，提供大量的径基自由基给煤结构中的环状化合物，是超临界水-煤体系H2生成的主要来源，超临界水和煤的良性循环极大的加强了煤热解的反应速率，増加了H2的逸出量。

西北大学的陈博利用ReaxFF MD研究了单分子Hatcher褐煤模型的自燃反应。研究表明，自燃反应起始于O2对酚羟基的攫氢反应，生成Ｈ化自由基。除了HO2自由基，其它中间自由基HO、HO3和HO4，在热解过程中均发挥了重要作用。模拟发现最终产物包括H2O2、H2O、CH2O和CO2。该研究表明从低阶煤中移除HO·，可有效抑制煤的自燃反应。

从化学的角度看，认识煤在气化、液化等转化过程中发生的化学反应机理，就是要认识煤的结构巧反应么问的关系。为阐明煤的化学结构，人们己进行大量的研究，但由于煤具有非晶态、结构不均一等特点，对煤的化学结构仍然存在一些争论，缺乏统一的认识。鉴于煤结构的复杂性，科研人员常用一些简单的类煤体系代替原煤，帮助认识煤的某些特性。

例如，为了研究不饱和甘油兰醋中C=C双键在初始热解过程中的反应机理和产物组成，太原理工大学利用ReaxFF MD模拟了次亚麻油酸醋分别在2000、2250和2500K的热解情况。分析表明对于初始的热解机理，不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸表现出相同的特性，热解的产物均包括烧姪、稀轻、二稀控，芳香化合物，氧化产物，CO2和H2等；中间物质和最终产物的生成是一个连续过程，次亚麻油酸醋中的三个连接单体的碳氧键会优先断裂，生产不饱和的C3H5自由基和长链自由基。进而通过脱羧基作用生成缺氧烯烃链，并释放CO2。碳氢自由基经历了歧化作用、异构化作用和氢转移作用生成很多直链或是支链的碳氢化合物。研究表明化热解的初始阶段中，单体之问C-O键的断裂和脱羧基作用早于可生成双键C-C键的β断裂。环状碳氢化合物的生成会经历分子间的环化作用机理。

对树脂类聚合物进行ReaxFF MD的模拟研究也较多，这一类化合物与煤具有很多相似之处。例如，陈博等采用ReaxFF反应力场模拟了非交联固化环氧树脂在不同温度和升温速率下的热解特性。结果表明，含N和含O桥键的断裂是热解的引发反应。观察到H2O的４种主要的生成途径，这些反应途径都涉及到含羟基的前驱体。当反应湿度较低时，H2O为热解的主要产物。在高温条件下，热解的主要产物为H2，来自于分子内/分子间脱氨反应和氨自由基的攫氢反应。此外还观察到CH4、HCN、NH3和CO等小分子产物。

Jiang等人则将ReaxFF MD应用于惭醋树脂炭化的初始反应的研究。他们将温度提升至极高的4000K，发现酚醛树脂在极高温下的裂解会导致炭的形成；酚醛树脂裂解的主要产物包括H2O、H2和C2H2，有多种路径可生成H2O，包括常见的β-H断裂反应，同时计算了不同温度下H2O生成的反应能垒。

对于类煤体系，还有巧外的一些研究。陈博等利用一些类褐煤物质的单分子结构结合ReaxFF MD研究了褐煤的甲醇液化反应。Beste则研究了木质素的氧化热转化反应，从裂解效应和平均碳的氧化数量，说明木质素有可能生成碳纤维的反应历程。这些应用也说明ReaxFF MD可用来研究高温高比状态下复杂煤体系在热解过程中的化学反应和结构转变，这样的结果很难从试验手段获得。

Pan等人探索了低温(150℃)条件下沥青氧化机理和木质素－松柏醇的抗氧化机理，并采用XPS的试验结果对模拟结果进行验证。模拟结果显示，沥青具有显著的长链分解的趋势以及与氧气反应的活性，可快速裂解为低分子量的烷烃、酮和亚砜，紧随这些快速反应之后的是慢速的氧化和硬化反应；沥青和木质素的氧化反应涉及到很多高活性的自由基和大量的中间过渡产物，这些物质由于具有高度的化学不稳定性只能在分子层面被发现，现有的试验方法无法对其进行检测；酮和亚砜的生成比例取决于渐青中S的含量，因此在一个況青氧化的典型环境中，长链的断裂、苄基碳上的酮化和亚砜化是主要的反应：木质素-松柏醇可作为沥青的抗氧化剂。

煤及类煤物质的热解和燃烧遵循一般有机化合物热解和氧化的规律，因此不同研究者利用ReaxFF MD对这些体系进行模拟分析可以得到相似的结果。例如煤的热解起始于煤中桥键的断裂，其中含氧桥键或是含硫桥键会优先断裂；歧化反应、脱氢反应、异构化反应和氢转移反应均可在热解过程中被发现。煤热解的主要产物均含有H2O、CO2、CO甲醛等小分子气体以及大量的H·、HO·和H3C·自由基。煤的燃烧可能起始于煤的热解反两，也有Ｗ能起始于O2通过攫氢反巧夺取煤大分子结构上的氢，从而开始的自由基链增长反应。这些相似的模拟结果不仅与大量的试验数据可比较，也与人们对于煤化学的基本认识一致，站示ReaxFF MD在研究复杂的煤热解体系方面极具潜力，也有望应用于其它热解和燃烧反应体系的计算研究。

1.4 主要研究内容及思路

1.4.1 研究内容

本论文参考前人的研究，结合新的模拟方法，主要内容包括：

（1）首先采用新鲜的东曲2号镜煤样品，分别进行工业分析、元素分析、反射率测定、FTIR测试、XRD测试、13C核磁共振测试、XPS测试以及TG/MS测试。

（2）通过测试所获得的数据，对东曲2号镜煤的结构信息进行表征，通过这些信息并结合ACD、gNMR、origin软件和Python脚本对东曲2号镜煤进行平面结构模型进行调整，最终得到与试验谱图基本吻合的最终平面结构模型。

（3）采用Marerial Studio6.0软件对大分子结构模型依次进行能量最低化模拟、退火模拟、周期性边界条件密度模拟、分子力学和分子动力学模拟，最终得到结构模型的稳定构型、能量组成以及模型的最佳模拟密度值。对大分子结构模型进行量子力学模拟，最终得到表征大分子结构模型微观结构的键长、键角以及电荷布居数，并以此分析整个大分子结构模型的化学环境组成。

（4）采用基于ReaxFF反应力场的ADF-GUI软件对大分子结构模型进行等温条件下的热解模拟，得到此条件下的系统特征、能量变化以及主要产物的产生规律，最后再结合温度为3000K时的产物产生规律，对此温度下的热解规律进行分析。对大分子结构模型进行不同升温速率条件下的热解模拟，得到500K/ps、50K/ps以及5K/ps时的热解规律，并三种不同条件下的热解规律进行对比分析。

（5）对TG/MS测试的测试数据进行处理，得到样品失重及失重速率曲线，由此对热解主要产物CH4及H2的逸出规律进行分析，同时总结东曲2号镜煤的热解反应机理。

（6）得出结论。

1.4.1 研究思路

东曲2号镜煤

工业分析和

元素分析

元素分析

XPS

FTIR

XRD

13CNMR

大分子结构模型

分子力学、动力学模拟

模拟

量子化学模拟

基于ReaxFF反应力场的热解模拟

热解产物分析

模拟

结论

Romax

TG/MS

密度

等温条件

下的模拟

模拟

不同升温速率条件下的模拟

模拟

系统能量变化规律

模拟

失重规律

模拟

图1-5 技术路线图

Figure1-5 Technological route

Chen B , Diao Z J , Zhao Y L , et al. A ReaxFF molecular dynamics (MD) simulation for the hydrogenation reaction with coal related model compounds[J]. Fuel, 2015, 154(5):114-122.

Zheng M , Li X , Guo L . Algorithms of GPU-enabled reactive force field (ReaxFF) molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics & Modelling, 2013, 41(2):1-11.

Castro-Marcano F , Kamat A M , Russo M F , et al. Combustion of an Illinois No. 6 coal char simulated using an atomistic char representation and the ReaxFF reactive force field[J]. Combustion and Flame, 2012, 159(3):1272-1285.

Salmon E , Duin A C T V , François Lorant, et al. Early maturation processes in coal. Part 2: Reactive dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field on Morwell Brown coal structures[J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(12):1195-1209.

Dikun H , Liang L , Shu Z , et al. Effect of cooling rate on the reaction of volatiles from low-rank coal pyrolysis: Molecular dynamics simulations using ReaxFF[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 178:133-138.

Mo Z , Xiaoxia L , Li G . Investigation of N behavior during coal pyrolysis and oxidation using ReaxFF molecular dynamics[J]. Fuel, 2018, 233:867-876.

Bhoi S , Banerjee T , Mohanty K . Molecular dynamic simulation of spontaneous combustion and pyrolysis of brown coal using ReaxFF[J]. Fuel, 2014, 136:326-333.

HONG Dikun, GUO Xin. Molecular dynamics simulations of Zhundong coal pyrolysis using reactive force field[J],Fuel, 2017, 210:58-66.

Hanhui Jin, Bonan Xu, Hanqing Li, Xiaoke Ku, Jianren Fan. Numerical investigation of coal gasification in supercritical water with the ReaxFF molecular dynamics method[J],International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 205:13-24

Castro-Marcano F, Russo M F , Van Duin A C T , et al. Pyrolysis of a large-scale molecular model for Illinois no. 6 coal using the ReaxFF reactive force field[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 109:79-89.

Mingjie Gao, Xiaoxia Li, Li Guo. Pyrolysis simulations of Fugu coal by large-scale ReaxFF molecular dynamics [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 178:197-205.

Liu J , Li X , Guo L , et al. Reaction analysis and visualization of ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2014, 53:13-22.

Guang-Yue Li , Jun-Xia Ding , Hang Zhang , Cai-Xia Hou , et al. ReaxFF simulations of hydrothermal treatment of lignite and its impact on chemical structures[J]. Fuel, 2015, 154:243-251.

Ying-Ying Li , Guang-Yue Li , Hang Zhang , et al. ReaxFF study on nitrogen-transfer mechanism in the oxidation process of lignite[J]. Fuel, 2017, 193:331-342

Wang H , Feng Y , Zhang X , et al. Study of coal hydropyrolysis and desulfurization by ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Fuel, 2015, 145:241-248.

Zhang J , Weng X , Han Y , et al. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: A combined ReaxFF and DFT study[J]. Fuel, 2013, 108:682-690.