

# 煤化学结构模型研究进展及应用

王 凤,李光跃,李莹莹,梁英华

(华北理工大学 化学工程学院,河北 唐山 063009)

**摘要:** 为了解煤结构与反应性之间的关系,论述了褐煤、次烟煤、烟煤、无烟煤的典型化学结构模型,分析了煤的化学结构模型在煤热解、煤气化、煤液化、煤自燃及煤的溶剂溶胀性中的应用。煤的化学结构模型有助于在分子水平上研究煤反应过程中的反应路径和反应机理。煤结构模拟的方法能够有效捕获煤热解过程中化学键的生成和断裂行为,解释煤气化反应机理,有效检测或捕获煤液化时生成的不稳定自由基,从微观方面分析影响煤自燃的因素,达到预防煤炭自燃的目的。

**关键词:** 煤阶;化学结构模型;模型化合物;模型应用

**中图分类号:** TQ536.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-6772(2016)01-0026-07

## Application and research progress of coal chemical structure model

WANG Feng, LI Guangyue, LI Yingying, LIANG Yinghua

(College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

**Abstract:** In order to know the relationship between structure and reactivity of coal, the typical chemical structure model of lignite, subbituminous coal, bituminous coal and anthracite were investigated, the application of these chemical structure models of coal, such as pyrolysis, gasification, liquefaction, spontaneous combustion and solvent swelling of coal were discussed. The chemical structure of coal contributed to the reaction pathways and reaction mechanism during the reaction of coal at the molecular level. The method of coal structure simulation helped to capture the bond cleavages and formations during pyrolysis, it explained the mechanism of gasification and captured unstable free radicals during the liquefaction reaction and explained the influencing factors of coal spontaneous combustion from micro aspects which prevented coal spontaneous combustion.

**Key words:** coal rank; chemical structure model; model compounds; model application

## 0 引 言

煤的微观结构是为了将煤的化学结构形象化而提出的仅代表平均统计概念的煤的分子,称为煤的化学结构模型,用以描述煤的结构及反应过程<sup>[1]</sup>。迄今为止,全世界研究者已经提出了130多种煤的化学结构模型,比较典型的有Wender<sup>[2]</sup>模型、Given<sup>[3]</sup>模型、Wister<sup>[4]</sup>模型、Shinn<sup>[5]</sup>模型等。这些模型从不同角度反应了煤的特征,为研究分子层次上的煤炭起到了重要作用。由于煤的化学结构与煤的反应机理高度相关,煤在反应过程中通常有自由基产

生,自由基寿命极短,很难用试验设备检测或捕获。随着超级计算能力的提高和模拟软件的发展,研究者开始用计算化学方法从微观尺度研究煤的结构及反应机理。Castro-Marciano等<sup>[6]</sup>通过活性反应力场方法(ReaxFF)研究了Illionis No. 6煤焦体系的燃烧过程。Chen等<sup>[7]</sup>利用ReaxFF方法研究了褐煤在超临界甲醇萃取条件下的裂解机理。笔者论述了褐煤、次烟煤、烟煤、无烟煤的典型化学结构模型,分析了煤的化学结构模型在煤热解<sup>[8]</sup>、煤液化<sup>[9]</sup>、煤气化、煤自燃及煤的溶剂溶胀性中的应用,以期为实现煤的清洁利用提供指导作用。

收稿日期:2015-01-20;责任编辑:白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.01.006

基金项目:国家自然科学基金委员会-神华集团有限公司煤炭联合基金资助项目(U1361212);河北省自然科学基金资助项目(B2014209261)

作者简介:王 凤(1989—),女,河北衡水人,硕士研究生,从事煤化工方面的研究。E-mail: hengshuiwangfeng@163.com。通讯作者:梁英华(1964—),女,教授,博士生导师,研究方向为化工与技术。E-mail: liangyh@heuu.edu.cn

引用格式:王 凤,李光跃,李莹莹,等.煤化学结构模型研究进展及应用[J].洁净煤技术,2016,22(1):26-32.

WANG Feng, LI Guangyue, LI Yingying, et al. Application and research progress of coal chemical structure model[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 26-32.

## 1 不同煤阶化学结构模型种类

### 1.1 褐煤模型

1976 年, Wender<sup>[2]</sup> 提出了第一个也是现在常用的褐煤模型——Wender 模型, 该模型仅包含 92 个原子, 分子式为  $C_{42}H_{40}O_{10}$  (图 1)。该模型捕获了褐煤结构的一些基本特征, 如模型中基本结构单元核只有一个芳香环, 这些芳香环通过脂肪族侧链连接环。模型中还包含芳基甲氧基和一些  $C_3$ -脂肪族侧链。 $C_3$ -脂肪族侧链被认为是构成高等植物体中木质素的主要成分(腐植煤中镜质组的前身)。氧在模型中的存在形式有多种, 如羧酸、酮、酚、醇、醚、呋喃等。

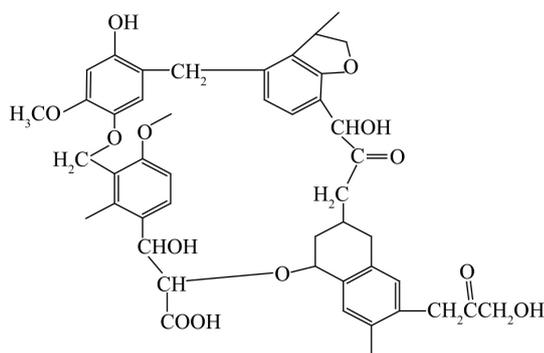


图 1 Wender 模型

Fig. 1 Structure of Wender molecule

1987 年 杨文宽<sup>[10]</sup> 根据腐植煤的化合物、元素组成、原子团类型、镜质组反射率等煤化学数据提出了褐煤结构式模型(图 2)。该模型分子式为  $C_{102}H_{96}O_{26}$ , 碳含量为 70.51%, H/C 原子比为 0.941, O/C 原子比为 0.255。模型中含氧官能团较多, 如羧基、羟基、羰基、甲氧基等, 但是该模型没有考虑褐煤分子中含量很少的 N、S 和 4 个 C 原子以上烷基。

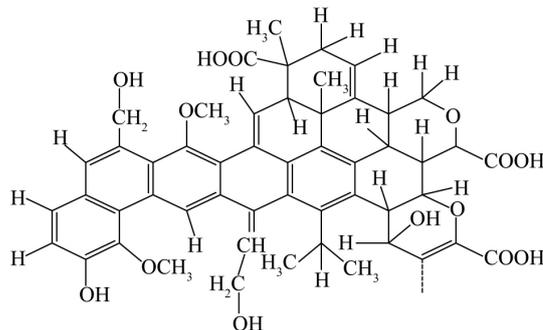


图 2 褐煤结构式模型(1/2)

Fig. 2 Structure of lignite molecule (one half)

### 1.2 次烟煤模型

1990 年, Hatcher<sup>[11]</sup> 在固态  $^{13}C$  核磁共振技术(NMR)和闪存裂解气质联用技术(GC/MS)的基础上, 通过煤化评估, 构建了次烟煤结构模型(图 3)。该模型中基本结构单元核只含一个芳香环, 含氧官能团主要为羟基、羧基、醚基、羰基。

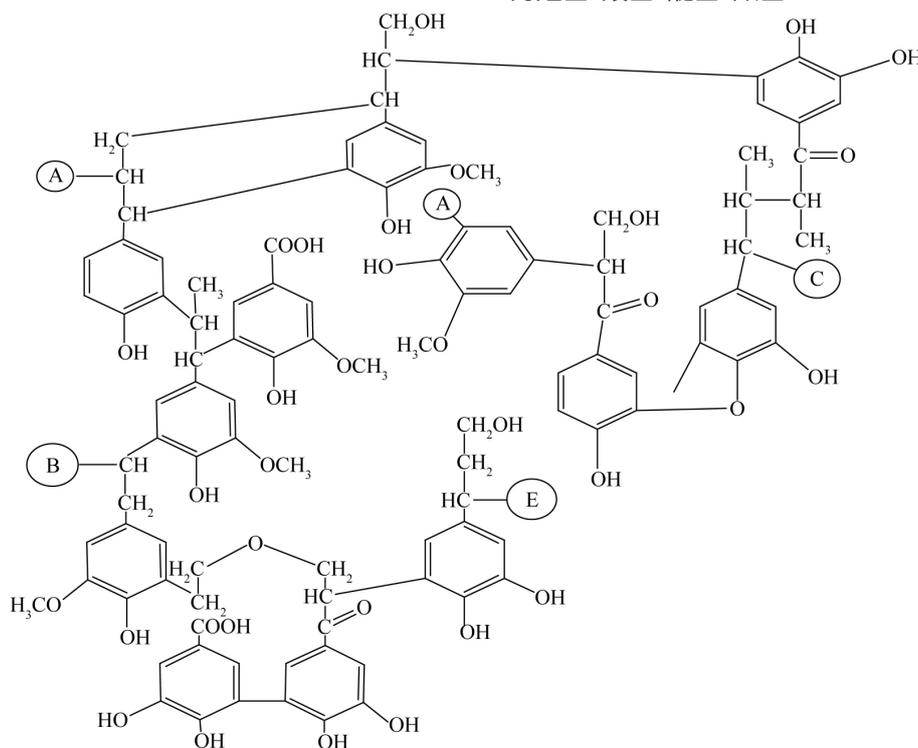


图 3 Hatcher 模型

Fig. 3 Structure of Hatcher molecule

1996年,Shinn利用与构建烟煤模型相同的方法构建了次烟煤模型<sup>[12]</sup>。该模型中缩合芳香环个数小于4,氢化芳族结构个数也有限,交联键个数很多。含氧官能团种类较多,主要有羟基、醚基、羰基、羧基等,但是含氧官能团比褐煤少。

1999年,Nomura等<sup>[13]</sup>根据Taiheiy煤提出了一个具有庞大“结构单元”的次烟煤模型,该模型中含有522个碳原子,但并没有得到广泛公布。

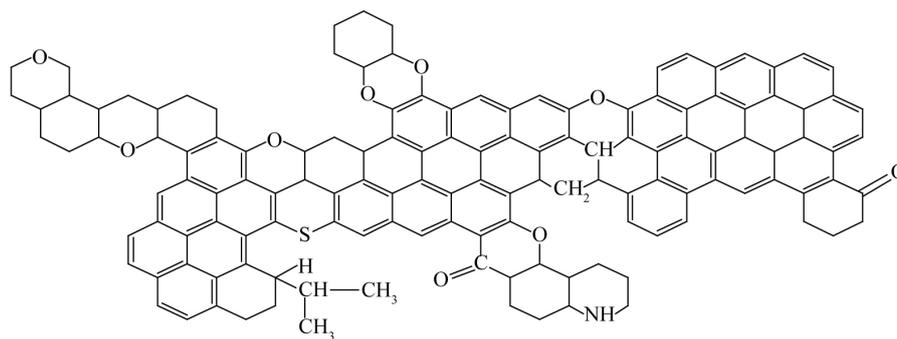


图4 Fuchs模型

Fig. 4 Structure of Fuchs molecule

1960年,英国Given<sup>[3]</sup>建立了著名的表示低煤化度烟煤的Given结构模型(图5),之后又调整了其中的氢化结构。Given模型主要由萘环组成,缩合芳香环环数较少,通过氢化芳香环联结,构成无序的三维空间折叠的大分子。模型中N原子以杂环

### 1.3 烟煤模型

1954年,德国的Fuchs基于化学方法提出了Fuchs<sup>[14]</sup>模型(图4),之后Krevelen对其进行修改。该模型由很大的蜂窝状缩合芳香环和在芳香环边缘上任意分布的以含氧官能团为主的基团构成<sup>[1]</sup>。结构单元中的芳香缩合芳香环数量较多,平均为9,甚至可达11个,这些缩合芳香环通过脂肪环连接。该模型中没有硫结构,含氧官能团的种类也不全面。

形式存在,含有酚羟基和酮基,不含醚键和大于2个碳原子的次甲基桥键。

1975年,美国Wister<sup>[4]</sup>建立了比较全面、合理

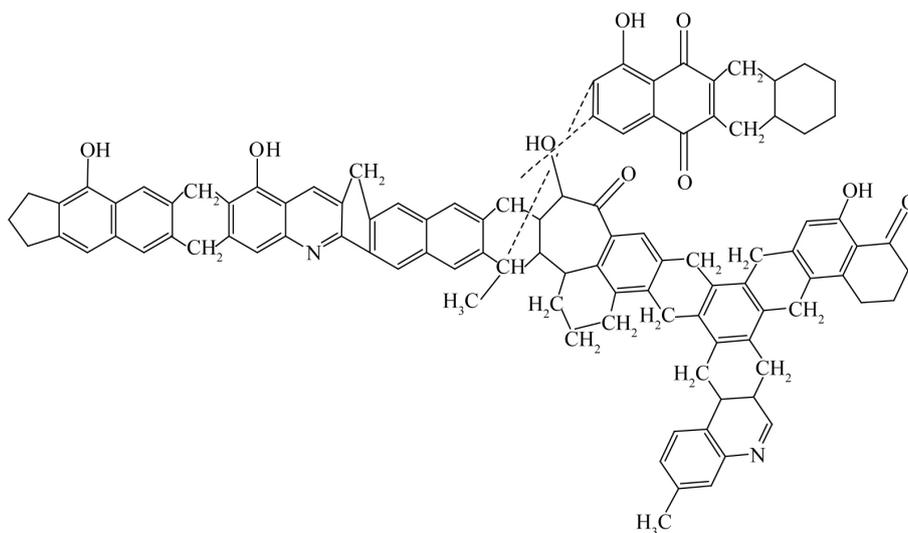


图5 Given模型

Fig. 5 Structure of Given molecule

的Wiser模型,适合高挥发分烟煤。模型中芳香环数的分布范围较宽,O、S和N原子都以杂环的形式存在。芳香环之间以短脂肪桥键、醚键和硫醚键等交联。在芳香环的边缘上有羟基、羰基、羧基,结构

中还有噻吩和硫醇等基团。Wiser模型第一次将硫、硫化物和其他官能团结合到煤的模型中,解释了加热过程中煤的大分子结构能快速退化成小分子片段是由于芳香集群之间通过弱键连接。这个模型可

以解释煤的热解、液化等化学反应。

1984年,Shinn<sup>[5]</sup>根据煤在液化过程中产物的分布提出了Shinn模型,分子式为 $C_{661}H_{561}N_4O_{74}S_6$ ,相对分子质量在10000左右。模型包含14个结构单元,可能会发生聚合反应。煤加热过程中大量脂肪键可能会断裂,分离出的结构单元有11种。模型的桥键分布、官能团与试验结果比较类似,但是氧含量比实际偏高。该模型考虑了煤中的杂原子,但没有考虑低分子化合物。

#### 1.4 无烟煤模型

20世纪80年代,Spiro等<sup>[15]</sup>构建的无烟煤模型(图6)是一个二维模型和空间填充模型,与低级和中间等级(烟煤)的模型类似。该模型的缩合芳香环很多,只含一个醚基官能团和一个杂原子N。

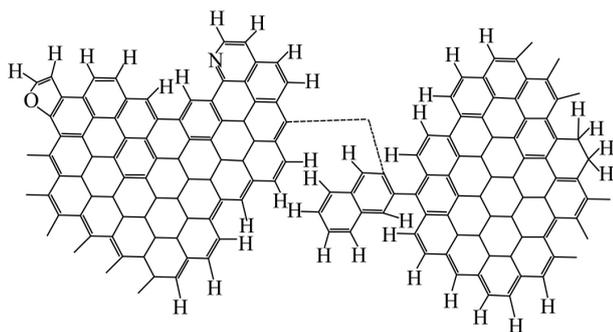


图6 Spiro and Kosky模型

Fig. 6 Structure of Spiro molecule

1987年,Tromp等<sup>[16]</sup>建立了一种半无烟煤模型。该模型最多的缩合芳香环个数为6,含氧官能团只有醚基和羟基。

## 2 模型化合物

为方便处理煤中具体反应(如脱羧、脱硫等反应)研究者提出了煤的模型化合物的概念,能代表煤大分子的部分结构。根据煤中官能团的不同,研究者将煤的模型化合物分为含氮、含氧、含硫和含烷基侧链的模型化合物。乔晋红等<sup>[17]</sup>选用吡啶为煤的含氮模型化合物,进行煤的热解和水蒸气汽化试验,研究了煤中氮转化为HCN和 $NH_3$ 的可能途径。刘玉生<sup>[18]</sup>采用苯甲酸等5种含氧模型化合物,系统考察了这些模型化合物的热解特性。凌丽霞<sup>[19]</sup>选用噻吩和苯硫酚为煤的含硫模型化合物,研究了煤热解过程中释放 $H_2S$ 的反应路径。Morooka等<sup>[20]</sup>利用苯并噻吩为煤的含硫模型化合物,研究其脱硫过程。贾建波等<sup>[21]</sup>选用正丁基萘作为煤的含烷基

侧链的模型化合物,采用密度泛函方法(DFT)研究其热解机理,通过计算各反应的热力学参数发现了正丁基萘上的 $\alpha$ 位、 $\beta$ 位、 $\gamma$ 位上的丁基侧链的裂解情况。

## 3 煤结构模型的应用

煤作为重要的化工原料,具有重要的作用。我国煤占总能源消耗的70%。随着传统煤化工发展的低迷,从我国能源安全、环境保护以及经济效益方面考虑,我国必须发展新型煤化工<sup>[22]</sup>。新型煤化工主要是以煤的气化、液化、燃烧和碳化过程等为基础,合成二次清洁能源和工业原料。为了解这些反应,只能依靠元素分析、工业分析、溶剂萃取等试验手段了解煤的元素组成、水分、固定碳等宏观性质,不能对煤的微观结构与其反应性、反应机理、反应路径进行细致研究。因此,为实现煤的优化与转换,有学者尝试研究煤的微观结构与其反应性之间的关系,并取得重要进展。

### 3.1 煤热解

煤的热解反应是煤气化等反应的第一步,是煤清洁利用技术的基础。煤热解过程中化学键的断裂是最基本行为,煤结构模型方法能够有效捕获这种化学键的断裂行为。Zheng等<sup>[23]</sup>利用煤结构模型模拟方法中的ReaxFF模拟了初始的热解反应。利用Wister和Shinn模型构建了含有4976个原子的烟煤模型,模拟时间为250 ps,模拟温度1000~2000 K。模拟结果显示,随时间、温度的变化,热解产物(焦炭、重焦油、轻焦油、气体)的分布情况及变化趋势与工业数据相吻合。在热解过程中气体产生的顺序分别为 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $C_2H_6$ 、 $CH_4$ ,与用试验方法得到的结果一致。Li等<sup>[24]</sup>对离子交换褐煤热解机理进行研究。以Wender模型分子组成分子聚集体,构建了一个具有周期性边界条件的3D褐煤化学结构模型。然后向其中加入了 $Ca^{2+}$ 和 $OH^-$ 代表离子交换褐煤的化学结构模型,以观察金属化合物在褐煤热解中的作用。对这2个模型在1000~2000 K温度下进行ReaxFF动力学模拟时发现,褐煤热解是由脱羧反应和桥键的断裂开始的。在离子交换褐煤中,加入的 $OH^-$ 首先会夺取结构单元中的活泼氢,生成相应的阴离子。这些带有负电荷的结构单元在高温下同样会发生脱羧反应和桥键的断裂。接着,用密度泛函理论(DFT)方法计算了ReaxFF方法搜寻到每个反应的势垒及能量变化。结果显示,加入

的金属化合物不仅会降低脱羧反应与C—O桥键断裂的势垒,使裂解方式由均裂变为异裂,同时使最终产物变得稳定。

### 3.2 煤气化

煤气化能够明显提高煤炭利用率,是实现煤清洁转化的有效途径。但煤气化反应机理至今仍不完全清楚。煤结构模型方法能详尽解释煤的气化反应机理。Zhang等<sup>[25]</sup>用ReaxFF和DFT相结合的方法研究了煤-超临界水的气化反应机理。在煤-超临界水系统中,超临界水中的水分子簇中的H自由基与煤中直链上的O自由基接近时会相互作用,促使与O原子连接的C—O键被拉长而断裂;水分子簇中的OH自由基会与芳香环上的C—C键作用,使C—C键拉长,从而削弱芳香环中的C—C键,致使煤中芳香环中的大分子片段容易裂解成小的分子片段,加快了气化反应的发生。在煤-超临界系统中煤气化的优点是可获得高产量H<sub>2</sub>,水团簇向煤提供OH自由基后,形成了富含H自由基的水团簇,再与水分子反应形成H<sub>2</sub>;从煤中释放的H自由基与水分子反应产生H<sub>2</sub>。OH自由基的作用是与煤中间体作用,诱使煤变成更小的片段。这样形成良性循环,加快煤气化反应速率,增大H<sub>2</sub>收率。

### 3.3 煤液化

煤液化是煤分子受热分解生成大量不稳定自由基后,再进行加氢裂解或进一步直接裂解生成新的自由基的过程。相比传统试验方法,煤结构模型模拟的方法能有效检测或捕获这些寿命极短的自由基。Provine等<sup>[26]</sup>用蒙特·卡罗方法,也称统计模拟方法(Monte Carlo)方法构建了6号Illinois煤的结构模型并模拟了其直接液化机理,研究了整个过程的自由基裂解反应及逆反应。首先,通过在试验条件下获得的分子数据信息确定煤的分子结构模型,然后在液化条件下模拟后续热解反应,得到主要的反应路径和液化机理。结果发现,液化的初始阶段是由初始—氢转移—终止化学控制;液体产品主要是由煤结构模型中醚键断裂而产生,气体产品主要是由煤结构模型中硫醚键断裂而产生。

### 3.4 煤自燃

煤自燃反应是煤炭开采、储存和运输过程中的重要自然灾害之一,严重影响煤化工的发展。近几年,研究者用煤结构模型模拟的方法,从微观方面分析影响煤自燃的因素,达到预防煤炭自燃的目的。Yan等<sup>[27]</sup>利用ReaxFF方法探索了高温下褐煤的初

始氧化反应。选用的模型为Morwell模型,该模型含有15个羧基官能团和25个六元芳香环。模拟温度为1000~2500K,模拟反应时间是100ps。结果表明,随着温度的升高,化学反应体系活泼。褐煤氧化过程主要由O<sub>2</sub>夺取酚羟基、甲氧基、尤其是羧基中的氢自由基引发。相关的酚羟基、甲氧基、羧基中的含氧自由基在低温下形成过氧化物,在高温下发生热分解。低温下形成的过氧化物可以化学吸附在褐煤骨架的C—中心自由基上。在过氧化物中的弱O—O键易于断裂,形成能够在C—中心自由基上发生化学吸附的含氧自由基,并形成羟基基团和含氧化合物。过氧化物的化学吸附促使芳香环发生裂解反应,并加速褐煤的深度氧化反应。褐煤氧化过程中,脂肪链比芳香环更易被分解和氧化。Chen等<sup>[28]</sup>通过ReaxFF方法,采用Hatcher模型构建的大分子模型模拟了褐煤的深度氧化反应——煤的自然反应。模拟温度分别为600、800、1000K,模拟反应时间是100ps。通过模拟发现在褐煤中首先与O<sub>2</sub>发生反应的是酚羟基中的H自由基,即煤自燃引发反应是由O<sub>2</sub>夺取酚羟基中的H自由基形成HO<sub>2</sub>自由基。HO<sub>2</sub>自由基进一步夺取酚羟基、羧基、醇羟基中的H自由基,形成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等产物。Chen等<sup>[28]</sup>还对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等产物的形成机理进行分析,发现H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O在自燃过程中各有6种形成途径。

### 3.5 煤的溶剂溶胀性

煤的溶剂溶胀理论是根据煤的两相模型提出的,能够有效改善煤的化学反应活性。煤结构模型模拟方法在研究煤的溶剂溶胀性上取得一定进展。Toshimasa等<sup>[29]</sup>对上自由港煤的溶胀性进行研究。首先将上自由港煤在室温下经CS<sub>2</sub>/N-甲基-2吡咯烷酮(CS<sub>2</sub>/NMP)的混合溶剂、丙酮溶剂、吡啶溶剂进行一系列抽提后得到AS(溶于丙酮)、PS(不溶于丙酮-溶于吡啶)、PI(不溶于吡啶)3种物质。根据固体<sup>13</sup>C-核磁共振波谱和煤的结构数据等,利用化学位移转换构造了3种物质的三维分子结构,并进行结构优化后得到其稳定结构。然后利用分子力学-分子动力学(MM-MD)对上自由港煤的溶胀性进行研究<sup>[30]</sup>。在周期性边界条件下将甲醇分子逐步放入PI模型结构中,每次加入甲醇分子后,用分子力学方法对系统能量进行优化,用分子动力学对系统能量进行计算。发现加入甲醇分子后,PI-甲醇模型体系的势能和体积均增加,与煤溶剂可溶性组分的甲醇表现的溶胀性一致(溶剂的溶胀行为用PI-甲

醇模型体系中增加的体积变化来估计)。此外,超过一定量(14 个)的甲醇分子加入体系后,体系总能量变化不大,说明溶胀行为达到平衡。加入 14 个甲醇分子后体系的溶胀率为 1.20,与甲醇蒸汽吸附测定方法观察到的溶胀率(1.19)基本一致。不同溶剂、煤种、温度等对体系溶胀性的影响文中未涉及,还需进一步研究。

Tambach 等<sup>[31]</sup>应用煤结构模拟的方法模拟了吸附储层封存 CO<sub>2</sub>,即用 CO<sub>2</sub> 置换出煤层气中的 CH<sub>4</sub>。用分子动力学评估能量以及 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的吸附位置。结果表明,CO<sub>2</sub> 的吸附能力比 CH<sub>4</sub> 强,且物理吸附能量在预期范围内,即 8~42 kJ/mol。Kumagia 等<sup>[32]</sup>利用含有 60% 水分的 Yallourn 煤的模型,阐明煤-水相互作用,通过煤模型和水分子模型计算其体积变化。结果表明,逐步减少水分子时,煤-水模型的体积单调减少,彻底干燥后的产物约占原体积的一半,这与试验观察的结果一致。Takanohashi 等<sup>[33]</sup>研究了煤的密度与能量之间的关系。在这个过程中,最小能量构象使用 MM-MD 方法评估,密度通过模型分子的体积和总质量计算,最终得到总能量与物理密度成反比关系。随着计算机技术的发展,煤结构模型模拟的方法在煤化学领域的应用将会更加广泛。

#### 4 结 语

目前,提出的煤结构模型虽然达到上百种,但只能代表统计平均概念,不能客观代表某种具体的煤种。因此,为更好了解煤的组成结构与其反应性之间的关系,需利用先进的试验仪器和分析手段对特定煤种建立具有针对性的结构模型,并运用近几年发展迅速的煤结构模型模拟方法,对煤的结构模型进行相关化学、物理和物理化学方面的复杂反应进行模拟计算,进而能在分子水平上研究煤的热解、气化、液化、自燃等反应机理,为发展经济可行的新型煤化工工艺,实现煤的洁净、高效和高附加值利用开辟新前景。

#### 参考文献:

[1] 何选明. 煤化学[M]. 北京:冶金工业出版社,2010.  
He Xuanming. Coal chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.

[2] Wender I. Catalytic synthesis of chemicals from coal[J]. Catalytic Review: Science and Engineering, 1976, 14(1): 97-129.

[3] Given P H. The distribution of hydrogen in coals and its relation

to coal structure[J]. Fuel, 1960, 39(2): 147-153.

- [4] Wisner W H. Reported in division of fuel chemistry[J]. Preprints, 1975, 20(1): 122.
- [5] Shinn J H. From coal to single stage and two-stage products: a reactive model of coal structure[J]. Fuel, 1984, 63(9): 1187-1196.
- [6] Castro-Marciano F, Kamat A M, Van Duin A C T, 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.
- [7] Chen Bo, Wei Xianyong, Yang Zhusheng, et al. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of lignite depolymerization in supercritical methanol with lignite-related model compounds[J]. Energy and Fuels, 2012, 26(2): 984-989.
- [8] 惠贺龙, 付兴民, 王小华, 等. 洗选对煤结构及其热解特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(23): 68-74.  
Hui Helong, Fu Xingmin, Wang Xiaohua, et al. Effect of washing process on the structure and pyrolysis characteristics of coal[J]. Proceeding of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2013, 33(23): 68-74.
- [9] 李克健, 吴秀章, 舒歌平. 煤直接液化技术在中国的发展[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 39-43.  
Li Kejian, Wu Xiuzhang, Shu Geping. Development of direct coal liquefaction technologies in China[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 39-43.
- [10] 杨文宽. 腐殖煤的热降解机理与生烃率[J]. 石油与天然气地质, 1987, 8(1): 26-37.  
Yang Wenkuan. Thermo-degradation mechanism and hydrocarbon productivity of humic coal[J]. Oil and Gasgeology, 1987, 8(1): 26-37.
- [11] Hatcher P G. Chemical structural models for coalified wood(vitrinite) in low rank coals[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(4/5/6): 959-968.
- [12] Shinn J H. From coal to single stage and two-stage products: a reactive model of coal structure[J]. Fuel, 1984, 63(9): 1187-1196.
- [13] Nomura M, Pugmire R J, Morooka S, et al. Personal communication of report: molecular level characterization of carbonaceous resources for advanced utilization technologies[M]. Japan: New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), 1999.
- [14] 袁银梅, 郑明东, 李朝祥. 煤结构研究及其在新材料制备中应用[J]. 煤化工, 2004, 32(1): 47-50.  
Yuan Yinmei, Zheng Mingdong, Li Chaoxiang. Study on coal structure and its application[J]. Coal Chemical Industry, 2004, 32(1): 47-50.
- [15] Spiro C L, Kosky P G. Space-filling models for coal. 2: extension to coals of various rank[J]. Fuel, 1982, 61: 1080-1087.
- [16] Tromp P J J, Moulijn J. Slow and rapid pyrolysis of coal[C]// New trends in coal science. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1987: 305-338.
- [17] 乔晋红, 赵 炜. 以模型化合物研究煤与半焦中氮转化生成

- HCN和NH<sub>3</sub>的机理[J]. 质谱学报 2005 26(3):138-141.
- Qiao Jinhong Zhao Wei. Formation mechanism of HCN and NH<sub>3</sub> during coal pyrolysis and gasification from Fuel N using model compounds pyridine[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society 2005 26(3):138-141.
- [18] 刘生玉. 中国典型动力煤及含氧模型化合物热解过程的化学基础研究[D]. 太原: 太原理工大学 2004.
- Liu Shengyu. Fundamental study on pyrolysis of chinese steam coals and model compounds containing oxygen [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology 2004.
- [19] 凌丽霞. 杂原子类煤结模型化合物的热解及含硫化合物脱除的量子化研究[D]. 太原: 太原理工大学 2010.
- Ling Lixia. Quantum chemistry study on pyrolysis of coal-related heteroatom-containing model compounds and removal of sulfur-containing compounds[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology 2010.
- [20] Morooka S ,Hamrin C E. Desulfurization of model coal sulfur compounds by coal mineral matter and a cobalt molybdate catalyst-II: benzothiophene[J]. Chemical Engineering Science ,1979 ,34(4):521-525.
- [21] 贾建波, 曾凡桂, 李美芬. 煤中芳核侧链模型化合物丁基萘的初次热解[J]. 化工学报 2009 60(12):3082-3088.
- Jia Jianbo Zeng Fangui Li Meifen. Initial pyrolysis mechanism of aliphatic group on aromatic cluster in coal structure by using butyl anthracene as model compound[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering( China) 2009 60(12):3082-3088.
- [22] 阮晓东. 新型煤化工带动煤炭产业转型持久战[J]. 新经济导刊 2013(12):50-56.
- Ruan Xiaodong. New coal chemical industrial restructuring led to a protracted war of coal[J]. New Economy Weekly 2013(12):50-56.
- [23] Zheng Mo ,Li Xiaoxia ,Liu Jian ,et al. Initial chemical reaction simulation of coal pyrolysis via ReaxFF molecular dynamics [J]. Energy and Fuels 2013 27(5):2942-2951.
- [24] Li Guangyue ,Xie Quan'an ,Zhang Hang ,et al. Pyrolysis mechanism of metal-ion-exchanged lignite: a combined reactive force field and density functional theory study [J]. Energy and Fuels , 2014 28(8):5373-5381.
- [25] Zhang Jinli ,Weng Xiaoxia ,Han You. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: a combined ReaxFF and DFT study [J]. Fuel 2013 ,108:682-690.
- [26] Provine W D ,Klein M T. Molecular simulation of thermal direct coal-liquefaction [J]. Chemical Engineering Science ,1994 ,49(24):4223-4248.
- [27] Yan Guochao ,Zhang Zhiqiang ,Yan Kefeng. Reactive molecular dynamics simulations of the initial stage of brown coal oxidation at high temperatures [J]. Molecular Physics 2013 ,111(1):147-156.
- [28] Chen Bo ,Diao Zhijun ,Lu Haiyun ,et al. Using the ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of the spontaneous combustion of lignite with the Hatcher lignite model [J]. Fuel 2014 ,116:7-13.
- [29] Toshimasa T ,Hiroyuki K. Construction of a model structure for Upper Freeport coal using <sup>13</sup>C NMR chemical shift calculations [J]. Energy and Fuels 2002 ,16(2):379-387.
- [30] Toshimasa T. Computer simulation of methanol swelling of coal molecules [J]. Energy and Fuels ,1999 ,13(4):922-926.
- [31] Tambach T J ,Mathews J P ,Bergen F V. Molecular exchange of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in coal: enhanced coalbed methane on a nonscale [J]. Energy and Fuels 2009 ,23(10):4845-4847.
- [32] Kumagai H ,Chiba T ,Nakamura K. Change in physical and chemical characteristics of brown coal along with progress of moisture release [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society ,1999 ,218:611.
- [33] Takanohashi T ,Yoshida T ,Kawashima H. Molecular simulation of relaxation behaviors of coal aggregated structures [J]. Fuel Processing Technology 2002 ,77/78:53-60.

### (上接第42页)

- Gao Zhengyang ,Li Jinda ,Fan Yuanzhou ,et al. Influence of lignite dryness on heat transfer and operation economy of power boilers [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering ,2014 ,34(3):182-188.
- [12] 王禹朝. 褐煤干燥与火力发电厂系统集成及性能分析[D]. 保定: 华北电力大学 2012.
- Wang Yuchao. Lignite drying integrated with thermal power system and performance analysis [D]. Baoding: North China Electric Power University 2012.
- [13] 吴威. 燃煤发电厂褐煤干燥系统的集成分析[D]. 保定: 华北电力大学 2013.
- Wu Wei. Integrated analysis of lignite drying systems in coal-fired power plant [D]. Baoding: North China Electric Power University 2013.
- [14] 郑乐宇, 孙丰. 褐煤预干燥技术的应用[J]. 吉林电力, 2013 41(2):19-21.
- Zheng Leyu Sun Feng. Application of lignite pre-drying technology [J]. Jilin Electric Power 2013 41(2):19-21.
- [15] 苏杰, 周刚, 李强. 劣质褐煤提水干燥技术在发电厂的应用[J]. 内蒙古电力 2013 31(3):55-58.
- Su Jie Zhou Gang Li Qiang. Water-lifting and drying technology from poor quality lignituous coal applied in power plant [J]. Inner Mongolia Electric Power 2013 31(3):55-58.
- [16] 余学海, 廖海燕, 翟剑萍, 等. 蒸汽管回转褐煤干燥及传热特性[J]. 洁净煤技术 2013 ,19(1):52-54.
- Yu Xuehai ,Liao Haiyan ,Zhai Jianping ,et al. Lignite drying with steam tube rotary dryer and its heat transfer characteristics [J]. Clean Coal Technology 2013 ,19(1):52-54.
- [17] 林万超. 火电厂热系统节能理论[M]. 西安: 西安交通大学出版社 ,1994.
- Lin Wanchao. Thermal system energy saving theory of power plant [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press ,1994.