

煤粉富氧燃烧反应机制研究进展及展望

张 海, 刘文扬, 曹俊杰, 吴坤民, 罗赛贝, 范卫东
(上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要:煤粉富氧燃烧技术因其在二氧化碳减排方面的巨大潜力,成为全球研究的热点。在当前我国以煤为主的能源结构下,深入理解煤粉在富氧燃烧过程中的反应机制对于推动煤炭清洁化、高效化利用至关重要。近年来,分子层面的模拟手段,特别是反应分子动力学和量子化学计算方法,克服了传统实验手段难以揭示煤热解与燃烧反应机理的不足,从分子层面为研究煤的复杂结构和反应机理提供了新的可能。本文从煤的三维网络结构模型出发,进一步拓展至类煤基质结构模型,基于分子以及量子化学的跨尺度研究,详细梳理了煤粉热解与燃烧过程中的产物释放规律,氮元素迁移特性以及主要反应机理;并重点关注了富氧燃烧特征组分对煤粉热解与燃烧的影响机制与作用规律。最后就揭示复杂煤结构内部反应过程、反应力场开发、分子模型修正等问题,对分子与量子跨尺度模拟进行了总结与展望,力图新型富氧燃烧技术的开发奠定理论基础。

关键词:煤粉富氧燃烧;煤热解;跨尺度模拟;分子反应动力学模拟;量子化学计算
中图分类号:TK16 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2025)02-0080-13

Progress and prospect of oxy-rich combustion mechanism of coal powder based on cross-scale molecular reaction simulation

ZHANG Hai, LIU Wenyang, CAO Junjie, WU Kunmin, LUO Saibei, FAN Weidong
(School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Oxy-fuel combustion technology for pulverised coal has emerged as a major focus of global research due to its substantial potential to reduce CO₂ emissions. In light of China's reliance on coal as a primary energy source, a comprehensive understanding of the chemical processes involved in pulverized coal combustion under oxy-fuel conditions is essential for advancing the sustainable utilization of coal. Recent years, molecular-level simulation techniques, particularly reactive molecular dynamics and quantum chemical calculations, has been proposed and developed to overcome the limitations of traditional experimental methods in elucidating coal's pyrolysis and combustion mechanisms. These advancements open new avenues for investigating coal's complex molecular structure and its reaction pathways. Building on this foundation, this study aims to explore the three-dimensional network structure model of coal and extend it to coal-like matrix structures. The cross-scale studies integrating molecular reactions and quantum chemistry are then further conducted. A comprehensive examination is presented of the product release patterns, nitrogen migration characteristics, and pivotal reaction mechanisms that occur during the pyrolysis and combustion of pulverized coal. In particular, emphasis is placed on the influence and interaction mechanisms of oxy-fuel combustion components on these processes. Finally, several critical issues has been summarized and discussed in this study, including the revelation of the reaction processes within the intricate coal structure, the development of reaction force fields, and the refinement of molecular models. This endeavor aims to lay a solid theoretical foundation for the development of novel oxygen-rich combustion technologies.

Key words: Oxy-fuel combustion for coal; coal pyrolysis; cross-scale simulations; molecular dynamics simulation; quantum chemical calculation

收稿日期: 2024-11-07; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.YS24110701

基金项目: 科技部重点研发计划资助项目(2023YFB4104302)

作者简介: 张 海(1987—),男,江苏张家港人,博士生导师,副教授。E-mail: zhanghai@sjtu.edu.cn

引用格式: 张海, 刘文扬, 曹俊杰, 等. 煤粉富氧燃烧反应机制研究进展及展望 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 80-92.

ZHANG Hai, LIU Wenyang, CAO Junjie, et al. Progress and prospect of oxy-rich combustion mechanism of coal powder based on cross-scale molecular reaction simulation [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 80-92.



0 引 言

在现有资源禀赋下,在可预见的相当长一段时间里,中国以煤为主的现状无法改变。煤炭燃烧造成的二氧化碳(CO₂)排放引发气候变化,已经成为亟需解决的全球性非传统安全问题^[1-4]。CO₂捕集、利用与封存(CCUS)将是未来大幅减少CO₂排放和保障能源安全的重要战略技术选择。富氧燃烧技术被认为是最具商业潜力的二氧化碳捕集技术之一^[5]。富氧燃烧技术,是将传统燃烧中的氧化剂空气改为氧气与再循环烟气的混合气,实现在燃烧过程中捕集CO₂的一项技术,原则上可应用于所有燃烧系统,既适用于新建设备也可应用于现有设备的改造。近年来,富氧燃烧技术因其在CO₂减排方面的潜在优势成为全球研究者关注的热点。

针对富氧燃烧,许多科研机构和研究者基于不同的反应装置^[6-8](鼓泡流化床、循环流化床、沉降炉等),不同的操作环境^[9-11](常压、加压等),以及不同的原料^[12-15](烟煤、褐煤、无烟煤等),开展了大量的热解、燃烧、反应动力学、污染物排放特性、成灰特性及矿物质转化等的研究工作。然而,煤不同于其他均质燃料,如H₂、CH₄、NH₃等,其组分的复杂性以及实验条件的差异性,导致所得研究结果并不一致。一般而言,煤是由可燃的有机物与成灰的无机物组成的复杂混合物,在燃烧过程中会发生一系列复杂的交互化学反应,产生大量的活性中间物种,这些中间物种将对煤的热转化机理产生重要影响。因此,深刻认识煤粉富氧燃烧过程中的中间产物并深入挖掘其对热转化过程的作用规律构成了调控燃料热转化反应行为的核心和关键^[16]。目前,已报道的诸如电子顺磁共振仪^[17],同步辐射真空紫外光电质谱技术^[18]等均可用于富氧煤粉热解与燃烧研究中,然而电子顺磁共振等虽能检测煤热解与燃烧过程中自由基的浓度,但是无法鉴别自由基的种类和分子结构;同步辐射真空紫外光电质谱技术能够在高温条件下在线探测煤热解气体产物,但是由于质谱的检测范围和紫外光电质谱势能范围的限制,仅能得到部分热解产物的信息。

近年来,分子层面的模拟手段逐渐被引入至煤结构与反应性的理论研究体系,为探究煤的复杂分子构象、明确煤的转化反应机理提供了可能。量子化学计算是其中一个主流方法,是研究复杂煤结构内部反应性质的主流手段,它可以得到煤中典型化学键的结构特征、解离行为,并可获得有效的中间产物信息,从而有助于推测煤结构模型在热场中的一些化学反应机理。然而,量子化学计算,受制于

其高昂的计算代价,仅适用于研究规模较小的类煤模型化合物。化学反应力场(Reactive Force Field, ReaxFF)与分子动力学(Molecular Dynamics, MD)结合的反应分子动力学方法(ReaxFF MD)是一种较有潜力的研究煤等复杂体系的有效手段^[19,20]。ReaxFF MD方法通过求解牛顿运动方程来描述分子体系的物理运动,可模拟数百万原子规模的分子体系。

因此,本文从煤三维网络结构的大尺度分子模型出发,逐步深入到类煤基质结构模型的小分子尺度,详细梳理了在煤粉热解与燃烧过程中,基于分子反应和量子化学的跨尺度研究中所得出的产物释放规律、氮元素迁移特性,重点关注了富氧燃烧过程中温度、压力、气氛等外部条件对反应机理的影响,并深入探究了煤孔隙结构、特征基团、金属掺杂等内部因素的综合影响机制,旨在为新型富氧燃烧技术的开发奠定坚实的理论基础。

1 基于多维信息融合的煤三维网络结构模型构建

煤是传统的化石能源,构成了我国发电的主体^[21]。煤炭的大量使用推动了工业的发展,生活水平的提高,是社会进步的强劲动力。研究煤的微观结构有助于探究煤的热解过程^[22]与燃烧机理^[23],从而提高煤炭的燃烧效率,减少污染物的排放。构建煤大分子空间模型可以为我们认识和理解煤的热化学转化过程提供很大的帮助,尤其是那些基于热解或者燃烧产物的煤大分子空间结构,它们在反应性方面的表现与实验现象几乎高度一致。煤是一系列相似化学结构聚合而成的混合物,其核心为芳香环,芳香环外围连有脂链,不同脂链相互连接,组成了煤的立体构型。氧、氮、硫等原子连接在芳香环与脂链上,使煤的结构变得更加复杂^[24]。由此可见,煤是一种由大分子组合而成的复杂物质,其化学组成十分繁杂,且不同产地的煤也有着不同的结构^[25]。目前科学界已通过物理结构表征、化学信息捕捉等方法构建出了多种煤的结构模型。

早在1942年,Fuchs就提出了最早的煤结构模型,指出煤主要是由大量呈蜂窝状的芳香环和挥发性组分构成的混合物^[26]。到了20世纪60年代,KREVELEN^[27]和GIVEN^[28]结合了先前的研究成果,对煤的分子构型进行了更新。尤其是Given模型,其芳香环结构更为完善,因此得到了广泛应用。在1970年,WISER^[29]提出了一种更新的结构模型,该模型认为70%~80%的碳被固定于芳香环中;此外,约15%~25%的碳存在于加氢芳环上,构成了煤的骨架结构;其余约5%的脂肪链构成桥

梁连接了碳环,使煤的结构变得稳定。此外,WISER在模型中加入了醚键、硫键等杂原子组成的桥。SHINN^[30]结合了前期研究成果,提出了一种新的结构模型,将伊利诺伊州煤的元素组成确定为 $C_{661}H_{561}O_{74}N_{11}S_6$ 。该模型强调了小分子在煤中的比例,考虑了煤中少于四个环的芳烃,结构以萘和菲为主。Shinn通过两段液化的方法,得到了脂肪链与杂原子的分布情况,并指出了在加热分解过程中煤的断键情况。

近年来,随着微观表征与计算机技术的进一步发展,煤的结构得到了进一步细化。通过量子化学计算,可以得到煤的三维立体网格模型。例如李金雨等^[31]对林华无烟煤进行了分子模型的构建与验证,利用固体核磁共振分析($^{13}C-NMR$)技术得到了煤样的桥周比,从而估算出芳香环的尺寸与类型,通过傅里叶红外光谱分析(FTIR)的拟合结果得到了取代基的位置与结构,结合X射线光电子能谱分析(XPS)的谱线获得了煤中O、N、S等元素

的赋存形态。进一步地,将通过表征得到的煤分子平面结构导入至Materials Studio分子模拟软件中进行量子化学计算,并最终进行了实验验证。除此之外,XU等^[32]构建了霍林河褐煤模型,JIA等^[33]构建了赤城煤模型,LEI等^[34]构建了神府烟煤模型。国际上,PATRAKOV等^[35]提出了Brazas角质残渣煤模型,研究了模拟升温策略下的断键机制;Saha等^[36]提出了印度低阶煤模型,重点分析了不同温度下C、H、N、O四种元素的组成结构。煤中Fe、Ca等金属元素也对热解与燃烧特性有一定的影响。SUN等^[37]针对准东煤提出了含Na的分子模型,DOMAZETIS等^[38]针对含铁量较高的褐煤提出了 $C_{171}H_{170}N_2O_{52}Fe_2$ 的结构式。表1反映了近年来构建的典型煤的大分子结构模型。这些模型涵盖了低阶煤、中阶煤与高阶煤,且煤种针对性较强,理论方法更完善,技术手段更先进,可以更精确地反应出煤的热解与燃烧过程,在研究与应用领域都有着广阔的前景。

表1 近年构建的煤的三维结构模型^[31-34]Table 1 3D models of coal constructed in recent years^[31-34]

| 煤种 | 分子式 | 研究成果 | 技术手段 |
|-------------|--|-----------------------------------|--|
| 林华无烟煤 | $C_{212}H_{156}O_9N_2S_3$ | 模型包含了苯、萘、菲、蒽、吡啶、吡咯、噻吩 | $^{13}C-NMR$ 、FTIR、XPS、Materials Studio软件 |
| 霍林河褐煤 | $C_{200}H_{195}O_{32}N_3S_1$ | 模型包含了苯、萘、苯酚、醚键、噻吩、吡啶、吡咯 | $^{13}C-NMR$ 、FTIR、XPS、Materials Studio软件 |
| 赤城不粘煤 | $C_{207}H_{181}O_{32}N_3S$ | 模型以苯和萘为主要芳香碳结构,以蒽为辅助,存在吡啶、吡咯、噻吩 | $^{13}C-NMR$ 、FTIR、XPS、mestreo软件 |
| 神府烟煤 | $C_{3198}H_{3261}O_{513}S_{33}$ | 以破坏C-O化学键为主的自由基加成反应是轻焦油的反应机理 | TGA、Py-GC/MS、TGA-FTIR、ReaxFF软件 |
| Brazas角质残渣煤 | $C_{727}H_{790}O_{36}N_2S_4$ | 不同部分之间存在大量氢键连接 | 气相色谱法、 ^1H-NMR 、FTIR、整体结构群分析算法 |
| 印度低阶煤 | $C_{34}H_{25}O_3N$ | 对大分子的煤结构进行了简化,得到了C、H、N、O四种元素的组合规律 | $^{13}C-NMR$ 、FTIR、TGA、机器学习、ReaxFF软件 |
| 准东高钠煤 | $(C_{2080}H_{980}O_{380}N_{30}S_{10}Na)_n$ | 研究了Na与羧基、羟基、苯氧基等官能团的相互作用与吸附关系 | $^{13}C-NMR$ 、 $^{23}Na-NMR$ 、FTIR、XPS、B3LYP算法 |
| 含铁褐煤 | $C_{171}H_{170}N_2O_{52}Fe_2$ | 重点分析了脱羧反应的机理与升温过程中Fe元素的形态变化 | FTIR、SEM-EDX、XPS、AAS、SE-QM-PM5算法 |

2 基于煤粉三维网络模型分子反应动力学计算的反应机理研究

煤的热解与燃烧是由自由基驱动的快速反应过程,而通过宏观的实验技术难以深入理解热解与燃烧的反应机制^[39]。因此亟需一种方法能够从微观上研究煤的热解及燃烧行为,为优化煤炭利用工艺、降低污染物排放提供理论指导。基于ReaxFF的MD

方法通过键序函数构建了原子间的复杂关系,能够准确描述化学键断裂与形成,并且由于其参数提取自DFT计算,在保持与量子化学相当计算精度的同时,节约了计算成本,为研究复杂大分子体系的化学反应过程提供了可能。根据文献调研^[40-45],目前已有众多研究采用ReaxFF MD方法对煤的热解及燃烧过程展开了深入探讨,剖析了不同条件对反应的影响模式,为煤的结构解析、热转化特性、污染物

生成与控制等提供了深刻理解。

2.1 原煤结构模型的热解反应机制研究

煤热解作为气化、燃烧以及液化等煤转化过程的关键前置环节,对煤的后续转化具有重要影响^[46]。HE等^[47]通过热重实验(TGA)和ReaxFF MD模拟分析了DH褐煤的热解特性,研究表明温度会影响褐煤热解产物分布特点。模拟温度为1 400~2 100 K时主要发生初级热解,在这一阶段煤中的羧基与酯基发生脱氢与解裂,导致CO₂迅速形成,如图1所示。当温度高于2 100 K时主要发生煤的二次反应,并伴随着CO₂的部分消失。这主要归因于两方面:①H自由基积极参与反应,攻击并捕获CO₂中的氧原子,形成羧基,然后羧基进一步分解成不稳定的中间产物乙炔醇和醇羟基或H₂O和羰基;②CO₂能够与其他产物发生反应,在此过程中失去一个氧原子,从而转化为CO。

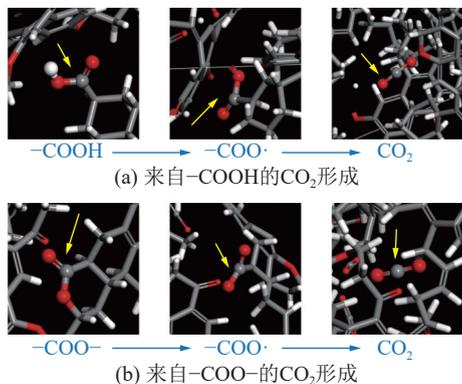


图1 CO₂生成的典型反应路径^[47]

Fig. 1 Snapshot of typical gas CO₂ RPWs^[47]

类似的, XU等^[48]建立了褐煤模型,并通过ReaxFF MD模拟了1 600~3 000 K下该煤种的初始热解机制,结果表明不同温度下煤热解的反应机制不同。在较低模拟温度条件(1 600~2 200 K)下,升高温度有利于大分子结构的分解和桥键断裂。而

在相对较高的温度(2 200~3 000 K)下,焦炭的平均分子量随着温度的升高而增大。这是由于温度升高促进了挥发物与焦炭的相互作用,进而增加热解中的二次反应,促进了焦炭的生成。这一结果与HE等^[47]的研究结论保持一致,但是受制于大尺度下所构建的煤模型不尽相同,具体一、二次反应的温度区间也略有差异(HE等以2 100 K为界,而XU等的计算结果为2 200 K)。

除了研究不同温度条件下的煤热解过程,大量研究工作将ReaxFF MD模拟应用于煤的非等温热解以探索不同加热速率对煤热解的影响。例如, HONG等^[49]在300~3 000 K范围内,分别以5、50和500 K/ps速率进行了ReaxFF MD模拟,探讨了加热速率对产物分布及焦油二次反应的影响。结果表明,低加热速率条件下,焦油产率会受到抑制,其主要原因是在更长的停留时间和更高的温度条件下,体系中的焦油自由基进行重整反应生成焦炭,使得焦油的产率下降,如图2所示。

此外, XU等^[50]以褐煤为研究对象,在300~3 000 K下分别以2、10、50和100 K/ps的加热速率进行了多次非等温模拟。结果表明,提高加热速率能够极大地促进焦油的生成,这与HONG等^[49]的研究结果相符。此外,该研究还清晰地阐述了乙烯和酚类等典型产物的形成及转化机制,发现乙烯的生成与C_{al}-C_{al}键的断裂有关,而酚类化合物的生成则受含氧官能团类型、芳香族结构和小自由基等多种因素的影响。张勇等^[51]则以经典Ladner烟煤分子模型为对象,揭示了煤/NH₃共热解协同效应机制。研究表明,煤氨共热解过程中存在耦合作用机制:煤热解生成的H自由基通过NH₃+H→NH₂+H₂反应促进了氨气热解,并且在热解前期煤促进含氮基团(NH_i)向N₂的转化,而在后期NH_i将与煤热解碎片反应,抑制N₂的生成;而体系中的氨也能

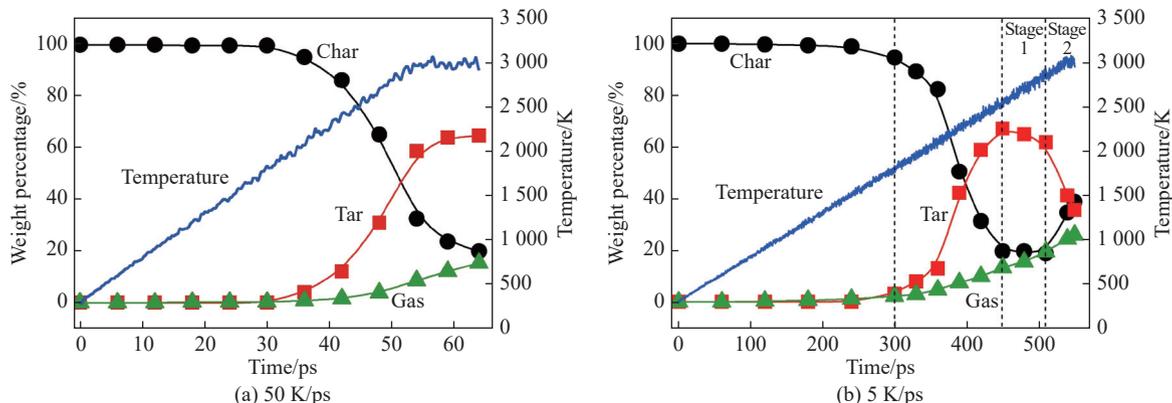


图2 在不同加热速率下,焦、油和气的重量百分比随时间的变化规律^[49]

Fig. 2 Time evolution of the weight percentage of char, tar and gas^[49]

促进煤热解过程中焦油的生成与挥发分的析出。除此以外, HONG等^[52]基于 ReaxFF MD模拟研究了煤氨共热解中热解焦对NO还原反应活性的影响机制, 如图3所示。结果表明, 煤热解焦和煤/NH₃共

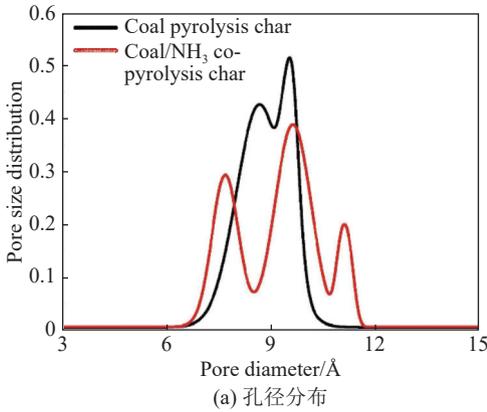


图3 基于 ReaxFF MD模拟的煤热解焦与煤/NH₃共热解焦的对比^[52]

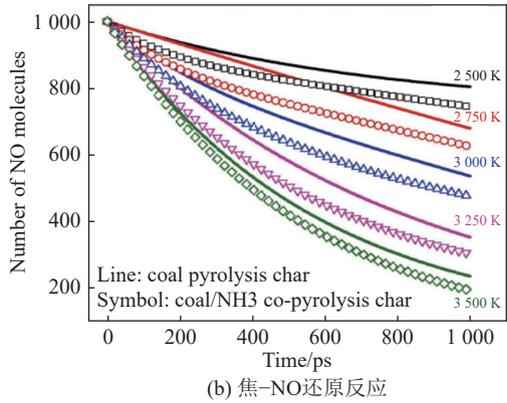
Fig.3 Comparison of coal thermal char and coal / NH₃ co-pyrolysis char determined by ReaxFF MD simulation^[52]

与传统的空气燃烧相比, 采用烟气再循环将使得富氧燃烧气氛中含有高浓度的CO₂, 这将显著影响煤粉的热解过程。因此大量研究报道了CO₂对煤粉热解的影响。例如, 王思敏等^[46]采用 ReaxFF MD方法, 研究了CO₂氛围下淖毛湖煤的热解过程。结果表明, CO₂气氛对煤热解与焦油产率的影响因温度而不同。在较低温度下(低于1650 K), CO₂对于煤分子中脂环结构的断键重组有一定的抑制作用, 因此也降低了重质焦油的产率; 而在较高温度区间内(1650~2200 K), CO₂抑制了脂环结构重组反应, 促进了脂环结构的开环, 提高了重质焦油的产率; 随着温度的进一步升高(2200~2600 K), 轻质焦油的产率也将提高。

O₂/H₂O富氧燃烧被认为是下一代新型的富氧燃烧技术, 不同于O₂/CO₂富氧燃烧, O₂/H₂O富氧燃烧通过烟气冷凝水来调节炉膛温度, 避免了烟气循环造成污染气体例如NO_x与SO_x的富集^[53]。因此, 许多学者就H₂O气氛下煤的热解进行了大量研究。例如, 黄淄博等^[54]以陕北神府富油煤为对象, 模拟了煤在H₂O气氛下的热解过程, 分析了H₂O对产物分布影响及作用机制。结果表明H₂O引入热解体系后, 使C—C键减少, C—H和C—O键增加, 促进了煤的热解。H₂O分解产生的H自由基和OH自由基将与煤热解产物反应, 形成新的C—H和C—O键, 从而稳定焦油分子, 抑制进一步的缩聚反应。

总的来说, 现有的大量基于分子反应动力学的研究主要聚焦于温度、升温速率、热解气氛等因素

热解焦的密度分别为1.76和1.74 g/cm³, 这表明NH₃共热解能够增大焦炭的孔隙结构, 使得焦炭具有更多的表面活性位点, 这些活性位点能够吸附NO分子, 从而促进NO的非均相还原。



对煤热解的影响, 同时关注热解产物的生成规律与中间体生成机制。但受制于研究煤种的不同、大尺度下煤模型构建方式的区别等, 模拟结论具有一定的差异性, 因此未来需要进行更小尺度下的类煤模型的协同研究与验证。

2.2 富氧条件下的煤氮迁移机制研究

大量研究表明^[55], 煤中的氮主要存在于四种类型中, 包括吡咯氮(N-5)、吡啶氮(N-6)、季氮(N-Q)和氧化氮(N-X), 实现煤的高效清洁低氮燃烧需要从微观层面揭示煤燃烧过程氮的转化机理。LI等^[56]通过 ReaxFF MD方法研究了2000 K下褐煤氧化过程中氮的迁移行为, 如图4所示。结果表明褐煤氧化过程中氮迁移是含氮部分逐步脱氢/氧化的过程, O₂能够促进含氮杂环分解实现氮从固相到气相的相态转移, 随后O₂与含腈中间体以及氮热解产物例如NH₃和HCN反应, 生成HNO和HNCO中间体, 再快速转化为NO_x。

LEI等^[42]研究了煤粉与氨在空气气氛下(O₂/N₂)和富氧气氛下(O₂/CO₂)共燃时的NO排放特性, 并分析了气氛对氮转化的影响。研究表明, 在煤氨共燃条件下, O₂/CO₂气氛中的NO排放低于O₂/N₂气氛, 这是因为CO₂的高热容, 低扩散率导致了燃烧温度与氧化速率的降低, 抑制了燃料氮的转化; 而纯氨燃烧则呈现相反的趋势, 这是由于纯氨燃烧中, 高浓度的CO₂可以与系统中的H自由基反应, 生成大量的OH自由基(CO₂+H→CO+OH), 促进了燃料氮的氧化。

除此之外, LIU等^[57]基于 ReaxFF MD方法构建

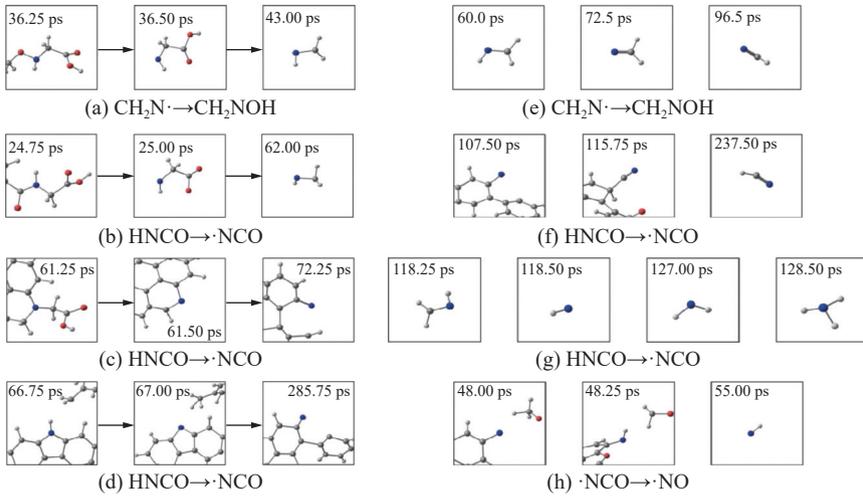


图 4 褐煤氧化过程的含氮基本反应序列^[56]

Fig. 4 Snapshots of nitrogen-containing elementary reactions in the oxidation process of lignite^[56]

了具有典型含 N 官能团的重焦油分子模型, 研究了富氧气氛下 NO 向 N₂ 转化的微观反应机制, 如图 5 所示。研究发现, 煤富氧燃烧过程 NO 向 N₂ 的转化分两步: 首先 NO 通过与 NH₃、HNO、CN 反应或自身活化, 生成 HN₂O₂、CN₂O、N₂O₂ 等多种中间体, 随后发生氢化与自分解生成 N₂O; 其次 N₂O 再与 H 自由基反应生成 N₂。

2.3 焦炭模型的富氧反应机制研究

煤的燃烧是一个复杂的过程, 焦炭反应在煤炭利用中至关重要^[58]。通过 ReaxFF MD 方法研究富氧条件下的焦炭反应, 有助于探究 CO_x 和 NO_x 等污染物的生成规律, 从而深入理解富氧条件对焦炭反应行为的影响机制。

QIU 等^[59-60] 构建了气化反应模型和加压富氧

煤燃烧模型, 在不同压力 (0.2-0.5 MPa) 和温度 (1 600-2 000 K) 下进行了 ReaxFF MD 模拟, 研究了 CO₂ 气化反应对煤结构转化的影响及加压富氧条件下煤焦的燃烧特性。结果表明, 高浓度 CO₂ 不仅能够与 H 和 CH₃ 自由基结合, 还会与分解的小分子片段相互作用, 促进脱氢反应和煤分子的热分解, 并且 CO₂ 的反应性随着温度的升高而增加, 也可以取代 O₂ 成为氧化剂。除此之外, 压力对煤的燃烧也有很大影响, 宏观上压力的升高将会提高反应速率, 加快脱氢过程以及煤结构的碎片化程度, 与实验结果一致。从微观上来看, 不同压力下燃烧系统中的初始反应不同, 在较低压力下煤的分解首先发生在羰基 (—CO) 位置, 如图 6a 所示; 而在较高压力下分解发生在醚键 (—O—) 位置, 如

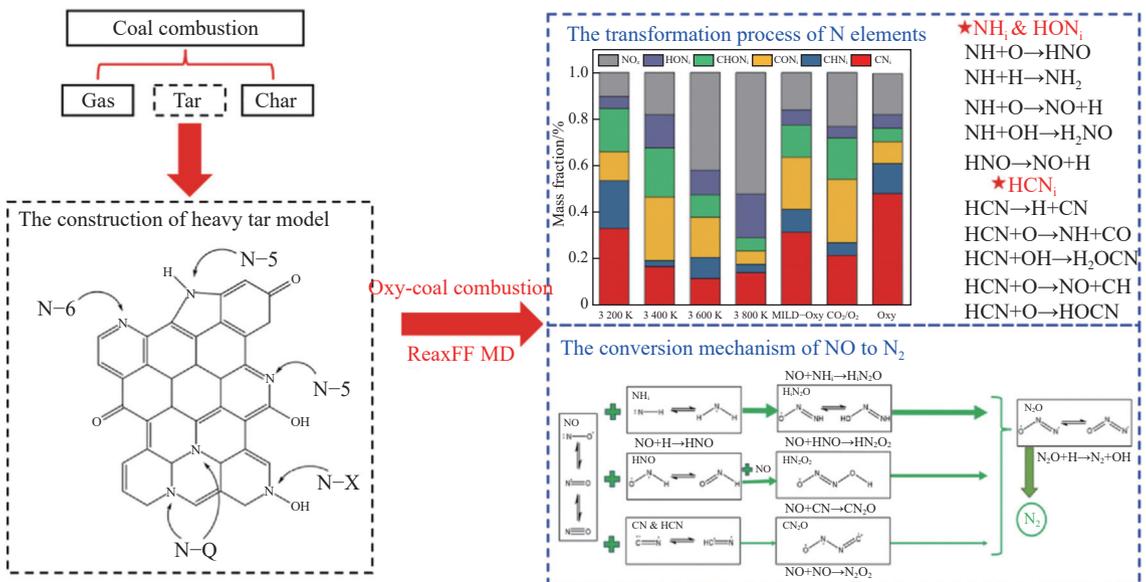


图 5 NO 转化为 N₂ 的转化机制^[57]

Fig. 5 The transformation mechanism of NO to N₂^[57]

图 6b 所示, 这表明压力将改变煤的热分解模式。

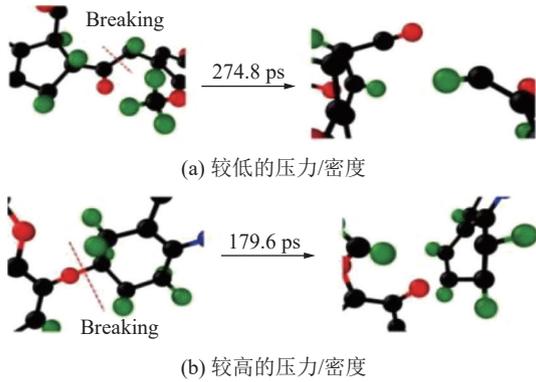


图 6 燃烧体系中的初始反应^[59]

Fig. 6 The initial reaction in the combustion system^[59]

HONG 等^[61]通过 ReaxFF MD 模拟研究了 $10 \sim 25 \times 10^2$ kPa 加压富氧燃烧过程中压力对煤焦转化与 CO_2 气化对煤焦转化贡献的影响, 研究发现, 压力为 $10 \sim 15 \times 10^2$ kPa 时, 氧化反应和煤焦与 CO_2 的气化反应之间存在竞争关系; 而当压力进一步提升为 $20 \sim 25 \times 10^2$ kPa 时, 氧化反应和煤焦与 CO_2 的气化反应之间则不存在竞争关系。此外, 他们以准东五彩湾煤焦为对象^[62], 结合 ReaxFF MD 方法在压力 $4 \sim 10$ MPa 条件下模拟了富氧燃烧, 结果表明, 增压可提高氧化反应速率及碳转化率, 降低焦炭与 CO_2 的气化反应速率, 并且增压可影响气体分子扩散, 降低氧化反应活化能。

CHEN 等^[63]模拟了煤焦在 O_2/CO_2 气氛和 O_2/N_2 气氛下的燃烧过程, 探究了氧浓度以及富氧氛围对燃烧的影响。结果表明, 常规氛围下随着氧浓度增加, 氧化反应速率加快其次 C—C 键活化能随着氧浓度增高而降低, 这是因为随着氧浓度上升, O 自由基数量增多, 不仅促进了 C—C 键的断裂, 还通过使键极化弱化降低断键活化能。而在富氧氛围中, 因 CO_2 可提供额外的 O 自由基, 故 O_2/CO_2 环境中的氧化比高于 O_2/N_2 环境; 但 CO_2 在煤焦反应中会与 O_2 竞争反应活性位点, 从而抑制煤焦与 O_2 的反应活性。HONG 等^[64]对 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 燃烧过程进行了研究, 结果表明 H_2O 可提高煤焦的整体碳转化率, 且浓度越高, 促进效果越明显, 这不仅是由于 H_2O 可与煤焦发生气化反应, 且由于反应 $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ 导致 OH 数量增加, 从而提高了煤焦的氧化速率。

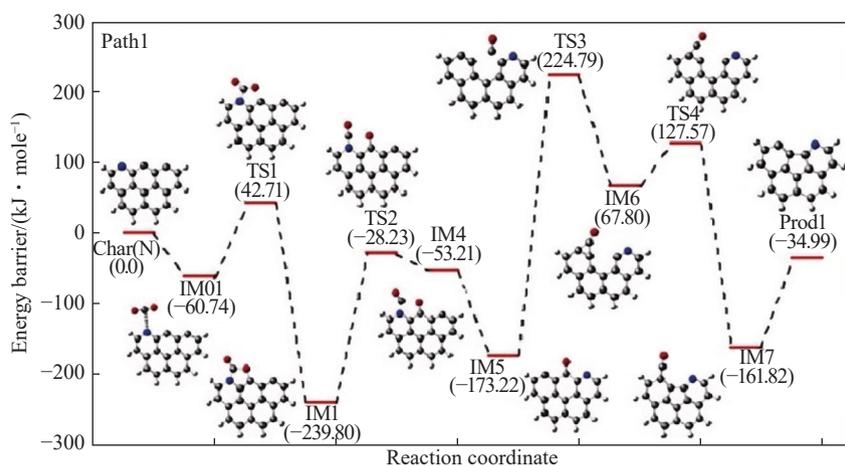
综上所述, 基于 ReaxFF MD 方法研究富氧条件下煤的热解及燃烧过程, 有助于剖析不同条件对反应的影响模式, 为煤的结构解析、热转化特性、污染物生成与控制等研究提供了微观视角的深刻理解。

3 基于类煤基质结构模型量子化学计算的反应机理研究

量子化学计算在预测及分析化学反应性、模拟反应路径、推测可能的激发态和过渡态等方面具有很大的优势^[65]。尤其是以密度泛函理论 (DFT) 为代表的量子化学计算已成为计算化学领域的重要手段。但是考虑到计算成本, 量子化学计算难以在煤的大尺度模型上进行研究, 而大量实验表明^[66-67], 煤热解产生的焦炭主要由 3 至 7 个芳香环组成。因此, 现有的量子化学计算均是采用 3-7 个芳香环组成的类煤基质结构作为煤焦模型, 进而从微观角度进行协同机理分析。

在煤的燃烧过程中, 氮的行为表现错综复杂, 煤中氮通过缓慢的非均相氧化生成 NO_x , 而 NO_x 又会发生快速的非均相还原生成 N_2 等物质^[68]。而富氧气氛中的 CO_2 所参与的气化反应将会与 NO_x 的生成与还原形成竞争, 并直接影响到煤的氮转移特性。因此大量研究工作基于量子化学计算, 研究富氧条件下煤焦表面的 NO_x 生成特性与 CO_2 气化反应。例如, ZHAO 等^[69]运用量子化学计算研究了富氧燃烧过程中焦炭氮与 CO_2 的相互作用。结果表明, CO_2 首先在焦炭氮表面进行化学吸附, 然后焦炭氮分别生成 CO 和 NO, 其反应路径与能垒如图 8 所示。 O_2/CO_2 气氛下 CO_2 也可以作为氧化剂参与 C(N) 的氧化过程: 一种是碳原子被 CO_2 氧化生成 CO; 另一种是氮原子与氧原子结合, 进一步氧化生成 NO。此外, 由于存在 NO 被 CO 还原的情况, 导致产物中 NO 浓度较低。随后 ZHANG 等^[70]运用 DFT 计算, 研究了气化条件下 $\text{NCO} + \text{NO}$ 在焦炭表面的异相反应。研究表明, 气态 NCO 首先通过氧沉积、CO 解吸和 NCO 捕获连接至焦炭构型上, 随后 NCO 与 NO 焦炭表面反应生成 CO_2/CO 和 N_2 , 并且该反应更倾向于提供 CO_2 而不是 CO, 表明在气化条件下, 非均相 $\text{NCO} + \text{NO}$ 反应将是 NO_x 还原通道之一。总的来说, 这些研究均体现出富氧燃烧方式抑制 NO 生成的优势。

除了上述针对 CO_2 影响的研究以外, 大量研究也探讨了 H_2O 气氛对焦炭反应影响机制, 以深入理解新型富氧燃烧的化学反应过程。例如 YUE 等^[71]通过实验与 DFT 计算, 对比了 O_2/CO_2 气氛和 $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛的富氧燃烧特性。研究表明, 与 O_2/CO_2 气氛相比, H_2O 的存在将会促进 NO 的生成与还原。这是因为, $\text{H}_2\text{O} - \text{C}$ 反应会与水煤气变化反应 (WGS 反应) 产生竞争关系并占优, 强化了焦炭的

图 7 CO₂ 影响下焦炭氮的迁移路径与能垒示意图^[69]Fig. 7 The hypothetical reaction paths and energy barrier of char(N) affected by CO₂.^[69]

燃烧,促进了 NO 的生成以及 NO₂ 的还原反应。LIANG 等^[72]通过 DFT 计算探究了 H₂O 和 CO₂ 在焦炭气化过程中的竞争关系。结果表明,在焦炭气化过程中,H₂O 产生的·OH 自由基与 CO₂ 存在竞争关系。其中,在氧化反应方面,由于 OH 自由基的氧化反应无势垒且放热,相比之下 CO₂ 的氧化反应具有较高势垒且吸热,使得 OH 自由基更具优势;在反应位点竞争中,OH 自由基同样因具有更高的活性而占据优势;此外,H₂O 还能够参与加氢反应,然而 CO₂ 并不参与该反应。综合上述因素,最终导致 H₂O 在焦炭气化过程中展现出更强的反应活性,并且对 CO₂ 的反应起到抑制作用,如图 9 所示。

H₂O 对焦炭-NO 的异相还原作用,除了上述提到的影响气化反应与 H₂O/NO 的均相反应以外,富氧燃烧气氛中的 H₂O 将会显著影响热解后煤焦表面的活性位点与羟基含量^[73-75],进而影响煤氮转移特性。ZHANG 等^[76]通过 DFT 计算,研究了不同官能团(-OH 和-NO₂)对含氮污染物 NH₃ 形成的影响机制。计算结果表明,供电子基团-OH 会使碳基质表面化学键不稳定,激活碳质表面,从而促进氮的非均相迁移;而吸电子基团-NO₂ 会使碳基质表面化学键更稳定,从而钝化碳质表面,抑制氮的非均相迁移。王等人^[74]通过量子化学计算研究-OH 基团对焦炭还原 NO 反应机理的影响来探究富氧燃烧气氛中 H₂O 的影响机制。研究发现,焦炭表面-OH 基团首先形成 C(O) 络合结构,随后 C(O) 络合物分解释放出 CO,进而诱导焦炭结构发生开环反应,导致焦炭芳香结构被破坏,改变了焦炭表面活性点位分布,缩短了后续 N₂ 的生成路径。近期,WANG 等^[77]系统研究了富氧燃烧条件下-OH 还原 NO 的反应机理,深化了对煤焦表面羟基作用机制的理解。研究发现,如图 10a,羟基

若仅作为表面官能团而吸附到煤焦表面形成的“仅吸附”构型,将抑制 NO-char 的异相还原;而当羟基与 char 发生反应后形成的“修饰”构型(如图 10b 所示),将会诱导活性位点在煤焦表面重新分布,进而促进 NO 的吸附与 N-N 结构的形成。

由于煤中富含的 Na、Fe、Ca 等金属元素也对煤自身的热解与燃烧特性有一定的影响,以往的研究表明,尤其是碱金属(Na、K),对煤热解及煤焦非均相反应具有促进作用。例如,LIU 等人^[78]通过 DFT 计算,探究了碱金属离子(Na⁺和 K⁺)对吡咯热解生成 NO_x 前驱体 HCN 的影响规律。结果表明,Na⁺和 K⁺对吡咯内部氢转移和开环有催化作用,但对内部氢异构化和协同分解反应有抑制作用。CHEN 等^[79]通过固定床实验及 DFT 计算研究了在含 H₂O 气氛下的 Na 对炭表面 NO 还原作用的影响机制。研究表明,H₂O 分子的加入为 NO 均相还原提供了可能,这将比 NO-焦炭的非均相还原更容易发生。ZHAO 等^[80]采用 DFT 计算,研究了 Fe 对两种焦炭模型(扶手型与锯齿型)CO₂ 气化的催化作用。研究发现,Fe 能够有效促进 CO₂ 的吸附和解吸过程。Fe 的活性 d 轨道电子可以转移到与 C(O) 相连的 C-C 键的反键轨道,使其更容易断裂,从而促进 C(O) 以 CO 的形式解吸。CHEN 等^[81-82]在含吡啶氮的七环锯齿结构模型上,分析了钙、铁及氨气对模型煤热解的影响机制。研究表明,不同元素对煤热解的作用存在差异:钙能够提升煤的表面活性,促进 NH₃ 和 CH₃CN 的形成,同时对 HCN 和 HNCO 的生成起到抑制作用;Fe 可以增加氮表面的 Mulliken 电荷密度,抑制 NH₃ 和 HCN 的形成,促进 CH₃CN 的生成,并且对 HCN 生成的抑制效果更为显著。

总体而言,量子化学计算在煤富氧燃烧的研究

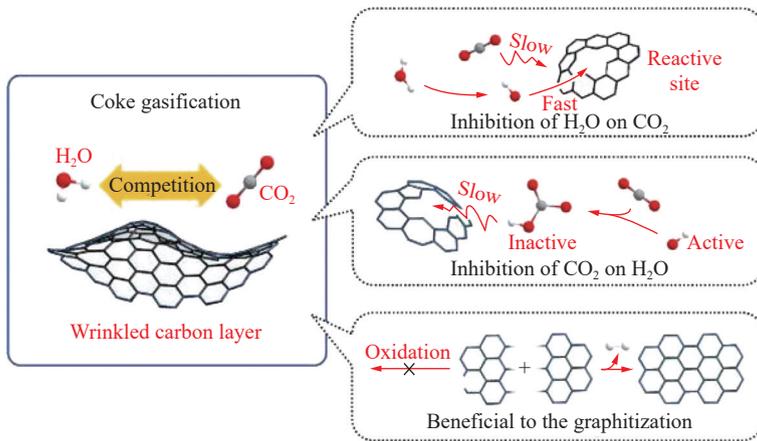


图8 二氧化碳和水在焦炭气化反应中的竞争效应示意图^[72]

Fig. 8 Schematic diagram of the competitive effect of CO₂ and H₂O in the coke gasification reaction.^[72]

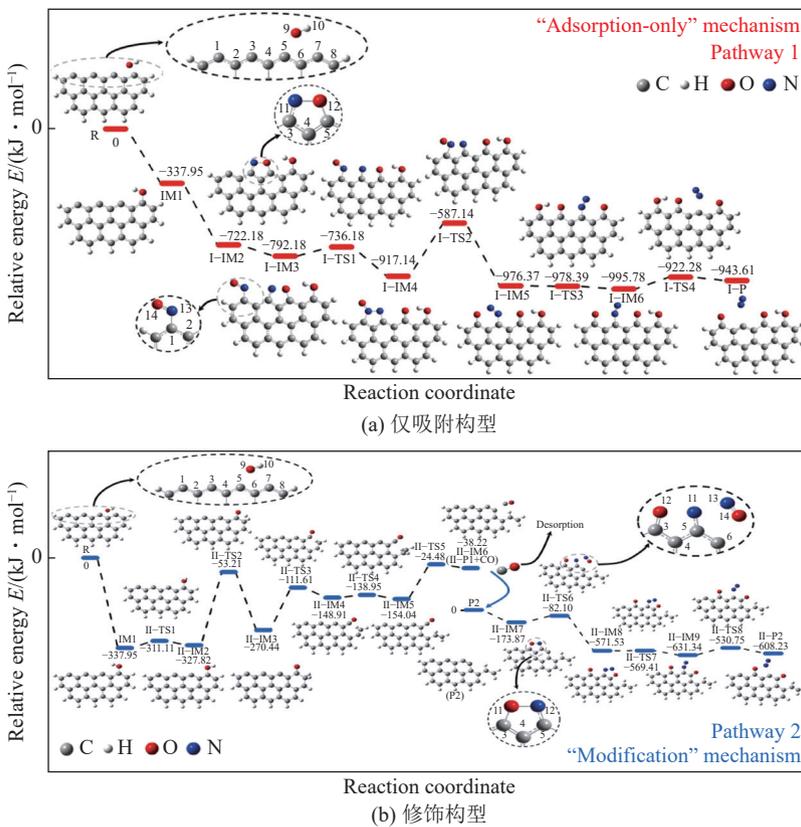


图9 含羟基的煤焦表面异相还原 NO 的反应垒势^[77]

Fig. 9 Reaction barrier for heterogeneous reduction of NO by char with hydroxyl group^[77]

中展现了显著的优势。这些计算方法能够有效分析富氧气氛中 O₂、CO₂、H₂O 与煤的反应机理，为理解富氧条件下煤的微观反应行为提供理论基础。

4 结 论

煤粉富氧燃烧技术因其在 CO₂ 减排方面的巨大潜在优势成为全球研究者关注的热点。近年来，反应动力学模拟广泛应用于探究煤大分子结构及其微观反应性，充分发挥了其在中间体动态演化、稳定产物的时空分布等方面的优势。量子化学计算，则

可以从煤特定基质结构出发获取试验方法难以测定的过渡态电子结构信息，从微观层面为煤炭的高效清洁低碳利用提供理论指导。基于此，本文首先梳理了典型的基于多维信息融合的煤三维网络结构模型，在此基础上结合分子反应动力学计算剖析了从原煤结构模型出发的大分子体系热解反应规律、富氧条件下煤氮迁移以及焦炭非均相反应机制。进一步地本文从类煤基质结构模型（如吡咯、吡啶等）出发汇总了近年来 DFT 量子化学计算在揭示富氧关键组分（O₂、CO₂、H₂O 等）对煤热解、燃烧影响

的研究工作,为理解富氧条件下煤的反应行为奠定基础。

5 展 望

过去的研究表明,基于分子以及量子等跨尺度的模拟计算大大加深了煤炭热化学及其在富氧气氛中的特殊微观反应机理。然而,从源于工程,服务工程,指导工程的角度出发,量子化学以及分子反应动力学作为计算化学领域重要的研究工具,仍存在一些有待进一步突破:

1) 现阶段的反应机理量子化学计算多是在类煤模型化合物基础上展开的,研究这些单一结构的类煤模型化合物只能得到有限的局部反应机理,未来有必要进一步考虑复杂成煤环境下不同类型基团(如含氧类、烷烃类)的作用机制。

2) 目前已报道的反应动力学研究工作多是基于成熟的 C、H、O、N 等反应力场,忽略了对煤中碱及碱土金属的开发,导致目前的计算尚难以考虑 Ca、Fe、Na 等元素对煤热解及燃烧的影响机制,未来有必要聚焦于煤中 Ca、Fe、Na 等元素的力场开发。

3) 耦合分子反应动力学与量子化学计算构建煤热解与燃烧多通道反应图谱的研究工作目前还较为欠缺,有必要开展分子、量子跨尺度的反应性模拟,弥补传统单一理论研究方法的不足,获得更为全面的煤内部氮转化反应网络图谱。

4) 目前焦炭分子模型的构建多为简化模型,相关研究仍存在模型的局限性,现有的简化模型难以反应炉内多变气氛下的真实情况;此外,不同变质程度煤的表面反应活性并不一致,匹配煤炭变质程度的演变模型需要进一步完善建立。

参考文献 (References):

- [1] BASHIR M F, SHAHBAZ M, MA B L, et al. Evaluating the roles of energy innovation, fossil fuel costs and environmental compliance towards energy transition in advanced industrial economies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 351: 119709.
- [2] SHI K Y, GUAN B, ZHUANG Z Q, et al. Recent progress and prospects on sodium-ion battery and all-solid-state sodium battery: A promising choice of future batteries for energy storage[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(11): 9280–9319.
- [3] FROST J, HELLIER P, LADOMMATOS N. Bio-derived lactones—Combustion and exhaust emissions of a new class of renewable fuels[J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 283: 116886.
- [4] PENG Q K, LIU R L, ZHOU G M, et al. Summary of turbocharging as a waste heat recovery system for a variable altitude internal combustion engine[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(31): 27932–27952.
- [5] SHI K Y, GUAN B, ZHUANG Z Q, et al. Perspectives and outlook of E-fuels: Production, cost effectiveness, and applications[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(9): 7665–7692.
- [6] CAI R X, KE X W, LYU J F, et al. Progress of circulating fluidized bed combustion technology in China: A review[J]. *Clean Energy*, 2017, 1(1): 36–49.
- [7] KWONG K Y, MAREK E J. Combustion of biomass in fluidized beds: A review of key phenomena and future perspectives[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(20): 16303–16334.
- [8] LECKNER B. From bubbling to circulating fluidized bed combustion-development and comparison[J]. *Heliyon*, 2024, 10(13): e33415.
- [9] LI T, FARMAND P, GESCHWINDNER C, et al. Homogeneous ignition and volatile combustion of single solid fuel particles in air and oxy-fuel conditions[J]. *Fuel*, 2021, 291: 120101.
- [10] XUE X. Prediction for the burnout of pulverized coal in a coal-fired power plant by combining proximate analysis, coal petrography, and pulverized-coal size distribution[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2016, 38(1): 69–74.
- [11] YUAN Y, LI S Q, ZHAO F X, et al. Characterization on heterogeneous ignition of pulverized coal particle streams using CH chemiluminescence and 3 color pyrometry[J]. *Fuel*, 2016, 184: 1000–1006.
- [12] HAMADEH H, TOOR S Y, DOUGLAS P L, et al. Techno-economic analysis of pressurized oxy-fuel combustion of petroleum coke[J]. *Energies*, 2020, 13(13): 3463.
- [13] HUANG X H, HU F, LIU X H, et al. Structure and reactivity of chars prepared from low-volatile coal under O₂/N₂ and O₂/CO₂ conditions in a flat-flame assisted entrained flow reactor[J]. *Energy*, 2022, 261: 125370.
- [14] WANG D, FLETCHER T H, MOHANTY S, et al. Modified CPD model for coal devolatilization at underground coal thermal treatment conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(4): 2981–2993.
- [15] ZHOU N, DU J, WU M D, et al. Thermoeconomic investigation of pressurized oxy-fuel combustion integrated with supercritical CO₂ Brayton cycle[J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 276: 116538.
- [16] LI J W, CHEN Z C, ZHANG X Y, et al. Thermal conversion, kinetics, thermodynamics and empirical optimization of combustion performance of coal gasification fine ash in oxygen-enriched atmosphere[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125882.
- [17] ZHANG Y T, ZHANG J, LI Y Q, et al. Oxidation characteristics of functional groups in relation to coal spontaneous combustion[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(11): 7669–7679.
- [18] DANG M, LIU R D, DONG F S, et al. Vacuum ultraviolet photoionization on-line mass spectrometry: Instrumentation developments and applications[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 149: 116542.
- [19] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [20] CHENOWETH K, VAN DUIN A C T, GODDARD W A 3rd. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of

- hydrocarbon oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(5): 1040–1053.
- [21] 徐顺智, 赵瑞彤, 王孝全, 等. 燃煤发电行业低碳化发展路径分析 [J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(12): 83–94.
XU Shunzhi, ZHAO Ruitong, WANG Xiaoquan, et al. Analysis of low-carbon development path of coal-fired power generation industry[J]. *China Industrial Economics*, 2023, 29(12): 83–94.
- [22] 全翠, 王惠惠, 高宁博. 煤热解影响因素与油品提质研究进展 [J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(S1): 187–193. QUAN Cui, WANG Huihui, GAO Ningbo. Research progress on influencing factors of coal pyrolysis and upgrading of oil products[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(S1): 187–193. [核对外文翻译].
- [23] 李旭东, 蒋曙光, 刘松, 等. 煤自燃反应微观机理过程论 [J]. *煤矿安全*, 2011, 42(2): 117–121.
LI Xudong, JIANG Shuguang, LIU Song, et al. Study on the process theory of micro mechanism during coal spontaneous combustion[J]. *Safety in Coal Mines*, 2011, 42(2): 117–121.
- [24] 王晓华, 宗志敏, 秦志宏, 等. 有机波谱法在分子煤化学领域中的研究进展 [J]. *煤炭转化*, 2001, 24(1): 5–10.
WANG Xiaohua, ZONG Zhimin, QIN Zhihong, et al. The progress of organic spectroscopy applied to coal molecular chemistry[J]. *Coal Conversion*, 2001, 24(1): 5–10.
- [25] 张文政, 王经玺. 基于显微 CT 的不同煤种微观孔隙结构综合表征 [J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(S2): 85–92.
自助核对外.
- [26] FUCHS W, SANDHOFF A G. Theory of coal pyrolysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1942, 34(5): 567–571.
- [27] MARS P, VAN KREVELEN D W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts[J]. *Chemical Engineering Science*, 1954, 3: 41–59.
- [28] GIVEN P H, PEOVER M E. 75. Investigation of carbonyl groups in solvent extracts of coals[J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1960: 394–400.
- [29] WISER W H, SINGH S, QADER S A, et al. Catalytic hydrogenation of multiring aromatic coal tar constituents[J]. *Product R&D*, 1970, 9(3): 350–357.
- [30] 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.
- [31] 李金雨, 李懿欣, 纪和, 等. 无烟煤聚集态分子模型的构建与验证 [J]. *煤炭转化*: 1–16.
自助核对外.
- [32] XU F, PAN S, LIU C G, et al. Construction and evaluation of chemical structure model of Huolinhe lignite using molecular modeling[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(66): 41512–41519.
- [33] JIA J Z, YANG Q, LIU B G, et al. Structural characterization and macromolecular structure construction of non-caking coal in Chicheng Mine[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 16931.
- [34] LEI Z, LIANG Q J, LING Q, et al. Investigating the reaction mechanism of light tar for Shenfu bituminous coal pyrolysis[J]. *Energy*, 2023, 263: 125731.
- [35] PATRAKOV Y F, KAMYANOV V F, FEDYAEVA O N. A structural model of the organic matter of Barzas liptobiolith coal[J]. *Fuel*, 2005, 84(2–3): 189–199.
- [36] SAHA B, PRAMANIK S, DAS A, et al. Molecular level structure development of Indian coal using experimental, ML and DFT techniques[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1301: 137346.
- [37] SUN C, WEI X L, KANG R N, et al. Intrinsic sodium occurrence in Zhundong coal: Experimental observations and molecular modeling[J]. *Fuel*, 2021, 305: 121491.
- [38] DOMAZETIS G, RAOARUN M, JAMES B D. Low-temperature pyrolysis of brown coal and brown coal containing iron hydroxyl complexes[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(5): 1997–2007.
- [39] LIU P, LE J W, ZHANG D X, et al. Free radical reaction mechanism on improving tar yield and quality derived from lignite after hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2017, 207: 244–252.
- [40] 李美俊, 陈浩琛, 李凤麒, 等. 原油裂解的反应分子动力学模拟研究进展 [J]. *长江大学学报(自然科学版)*, 2024, 21(3): 76–85.
LI Meijun, CHEN Haochen, LI Fengqi, et al. Research progress of oil thermal cracking on the basis of reactive force field molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Yangtze University (Natural Science Edition)*, 2024, 21(3): 76–85.
- [41] LIU S H, WEI L H, ZHOU Q, et al. Simulation strategies for ReaxFF molecular dynamics in coal pyrolysis applications: A review[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 170: 105882.
- [42] LEI M, ZHAO Z L, HONG D K, et al. Experimental study and molecular dynamics simulation on co-combustion of pulverized coal and NH₃ at O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres[J]. *Fuel*, 2024, 364: 131043.
- [43] HONG D K, YUAN L, WANG C B. The influence of NH₃ on coal combustion kinetics during coal/NH₃ cocombustion: Experiments and ReaxFF MD simulations[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(10): 9120–9129.
- [44] ZHENG M, LI X X, LIU J, et al. Pyrolysis of Liulin coal simulated by GPU-based ReaxFF MD with cheminformatics analysis[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1): 522–534.
- [45] LI X X, MO Z, LIU J, et al. Revealing chemical reactions of coal pyrolysis with GPU-enabled ReaxFF molecular dynamics and cheminformatics analysis[J]. *Molecular Simulation*, 2015, 41(1–3): 13–27.
- [46] 王思敏, 顾晨恺, 李焯, 等. CO₂ 对煤热解过程及产物的影响 [J]. *化学工程*, 2020, 48(12): 57–61.
WANG Simin, GU Chenkai, LI Ye, et al. Effect of CO₂ on coal pyrolysis process and products[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2020, 48(12): 57–61.
- [47] HE X, ZHU H Q, HUO Y J, et al. Study on the formation mechanism of the pyrolysis products of lignite at different temperatures based on ReaxFF-MD[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(51): 35572–35583.
- [48] XU F, LIU H, WANG Q, et al. ReaxFF-based molecular dynamics simulation of the initial pyrolysis mechanism of lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 195: 106147.
- [49] HONG D K, GUO X. Molecular dynamics simulations of Zhundong coal pyrolysis using reactive force field[J]. *Fuel*, 2017, 210: 58–66.
- [50] XU F, LIU H, WANG Q, et al. Study of non-isothermal pyrolysis mechanism of lignite using ReaxFF molecular dynamics simula-

- tions[J]. *Fuel*, 2019, 256: 115884.
- [51] 张勇, 崔立明, 牛涛, 等. 基于 ReaxFF MD 方法的煤/氨共热解协同效应机制研究 [J]. *热能动力工程*, 2024, 39(6): 98–106.
ZHANG Yong, CUI Liming, NIU Tao, et al. Study on synergistic effect mechanism of coal/ammonia co-pyrolysis based on ReaxFF MD method[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2024, 39(6): 98–106.
- [52] HONG D K, GUO Y J, WANG C B, et al. Coal/NH₃ interactions during co-pyrolysis and their effects on the char reactivity for NO-reduction: A ReaxFF MD study[J]. *Fuel*, 2023, 346: 128415.
- [53] 盛磊. O₂/H₂O 和 O₂/CO₂ 富氧燃烧方式下燃煤电站的模拟比较分析 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015. SHENG Lei. Simulation and comparative analysis of coal-fired power plants under O₂/H₂O and O₂/CO₂ oxygen-enriched combustion modes[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015. [核対英文翻译].
- [54] 黄淄博, 刘倩如, 刘红, 等. H₂O 气氛下富油煤热解过程的反应分子动力学模拟 [J]. *煤田地质与勘探*, 2024, 52(7): 189–199.
HUANG Zibo, LIU Qianru, LIU Hong, et al. Simulation of the pyrolysis process of tar-rich coals in an H₂O atmosphere based on the reactive force field molecular dynamics[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2024, 52(7): 189–199.
- [55] LIU J X, MA Y, LUO L, et al. Pyrolysis of superfine pulverized coal. Part 4. Evolution of functionalities in chars[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 134: 32–46.
- [56] LI Y Y, LI G Y, ZHANG H, et al. ReaxFF study on nitrogen-transfer mechanism in the oxidation process of lignite[J]. *Fuel*, 2017, 193: 331–342.
- [57] LIU C J, LU J Y, ZHENG F, et al. ReaxFF simulations on the transformation pathway of nitrogen elements in the heavy tar under oxy-coal combustion[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024, 117: 101837.
- [58] SUÁREZ-RUIZ I, WARD C R. Coal combustion[M]//Applied coal petrology. Amsterdam: Elsevier, 2008: 85–117.
- [59] QIU Y, ZHONG W Q, YU A B. Simulations on pressurized oxy-coal combustion and gasification by molecular dynamics method with ReaxFF[J]. *Advanced Powder Technology*, 2022, 33(5): 103557.
- [60] QIU Y, ZHONG W Q, YU A B. The molecular dynamics simulation of lignite combustion process in O₂/CO₂ atmosphere with ReaxFF force field[J]. *Powder Technology*, 2022, 410: 117837.
- [61] HONG D K, WANG Y D, ZHAI X M. A ReaxFF study of the effect of pressure on the contribution of char-CO₂ gasification to char conversion during pressurized oxy-fuel combustion[J]. *Fuel*, 2022, 329: 125439.
- [62] 洪迪昆, 雷鸣, 翟晓明, 等. 基于 ReaxFF MD 方法的煤焦增压富氧燃烧模拟 [J]. *动力工程学报*, 2022, 42(4): 302–308.
HONG Dikun, LEI Ming, ZHAI Xiaoming, et al. Simulation on pressurized oxy-fuel combustion of coal char based on ReaxFF MD method[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2022, 42(4): 302–308.
- [63] CHEN C, ZHAO L L, WU X, et al. Theoretical understanding of coal char oxidation and gasification using reactive molecular dynamics simulation[J]. *Fuel*, 2020, 260: 116300.
- [64] HONG D K, LI Z H, SI T, et al. A study of the effect of H₂O on char oxidation during O₂/H₂O combustion using reactive dynamic simulation[J]. *Fuel*, 2020, 280: 118713.
- [65] DEGLMANN P, SCHÄFER A, LENNARTZ C. Application of quantum calculations in the chemical industry: An overview[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 115(3): 107–136.
- [66] LV T, XIA Z X, FANG M X, et al. Insight into carbon structures and pyrolysis behaviors of coal from the ¹³C CP/MAS NMR spectra[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 182: 106693.
- [67] PERRY S T, HAMBLY E M, FLETCHER T H, et al. Solid-state ¹³C NMR characterization of matched tars and chars from rapid coal devolatilization[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, 28(2): 2313–2319.
- [68] 马雪璐, 张子涵, 解强. 量子化学计算在煤炭清洁高效转化微观机制的应用 [J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(2): 36–47.
MA Xuelu, ZHANG Zihan, XIE Qiang. Application of quantum chemical calculations to the mechanism of clean and efficient coal conversion[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(2): 36–47.
- [69] ZHAO S H, SUN R Y, BI X L, et al. Density functional theory study of the heterogenous interaction between char-bound nitrogen and CO₂ during oxy-fuel coal combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 216: 136–145.
- [70] ZHANG H, QIN H, ZHAO L, et al. One new channel for the reduction of NO during gasification condition: An insight from DFT calculations[J]. *Combustion Science and Technology*, 2023, 195(9): 2191–2209.
- [71] YUE S, WANG C B, XU Z Y, et al. Formation and reduction of NO₂ in fixed bed combustion of coal char under oxy-fuel conditions: Experimental and density functional theory analysis[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 6326–6337.
- [72] LIANG L, SUN Z, ZHANG H, et al. Theoretical insight into the competitive effect of CO₂ and additive H₂O in coke gasification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 142003.
- [73] QING M X, SU S, GAO J, et al. Effects of CO₂/H₂O on the characteristics of chars prepared in CO₂/H₂O/N₂ atmospheres[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 173: 262–269.
- [74] 王传浩, 李诗媛. 富氧燃烧中 H₂O 对焦炭还原 NO 影响的量子化学研究 [J]. *工程热物理学报*, 2022, 43(11): 3083–3092.
WANG Chuanhao, LI Shiyuan. Quantum chemical study on the influential mechanism of H₂O on NO heterogeneous reduction under oxy-fuel combustion[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2022, 43(11): 3083–3092.
- [75] LI T T, ZHANG L, DONG L, et al. Effects of gasification atmosphere and temperature on char structural evolution during the gasification of Collie sub-bituminous coal[J]. *Fuel*, 2014, 117: 1190–1195.
- [76] ZHANG H, LIU J X, LIU J G, et al. DFT study on the alternative NH₃ formation path and its functional group effect[J]. *Fuel*, 2018, 214: 108–114.
- [77] WANG C H, GE C, LI S Y. Density functional theory on the

- mechanism of NO reduction by hydroxyl groups during oxy-fuel combustion[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 302: 120796.
- [78] LIU J, ZHANG X L, LU Q, et al. Mechanism study on the effect of alkali metal ions on the formation of HCN as NO_x precursor during coal pyrolysis[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(3): 604–612.
- [79] CHEN Y F, SU S, ZHANG C X, et al. Experimental and DFT research on role of sodium in NO reduction on char surface under H₂O/Ar atmosphere[J]. *Fuel*, 2021, 302: 121105.
- [80] ZHAO D, LIU H, LU P C, et al. DFT study of the catalytic effect of Fe on the gasification of char-CO₂[J]. *Fuel*, 2021, 292: 120203.
- [81] CHEN P, GU M Y, CHEN G, et al. The effect of metal calcium on nitrogen migration and transformation during coal pyrolysis: Mass spectrometry experiments and quantum chemical calculations[J]. *Fuel*, 2020, 264: 116814.
- [82] CHEN P, WANG D F, GU M Y, et al. The effect mechanism of Fe on coal pyrolysis to NO_x precursors: Quantum chemical calculations and mass spectrometry experiments[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(36): 23247–23256.