

燃煤飞灰碳质颗粒与水相互作用的模拟研究

吕海华, 郭欣

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室 湖北 武汉 430074)

摘要: 本文采用分子动力学熔融—淬火法建立微孔无定形碳原子结构模型,运用 GCMC(巨正则蒙特卡罗方法)研究水汽在模型中的吸附情况。构建了不同初始密度的碳质颗粒模型,分别计算了该碳质颗粒的径向分布函数,孔径分布曲线等参数,同时研究了不同初始密度的碳质颗粒对水分子的吸附等温线,考察了温度对单一初始密度碳质颗粒吸附水分子的影响。研究表明:相同原子数目的无定形碳质颗粒,其初始密度越大,则其内部出现较大孔径的概率越小;随着初始密度的增加,碳质颗粒吸附的水分子数目逐渐减少;同时,随着温度的增加,碳质颗粒吸附水分子的数目也不断减少。

关键词: 煤粉;分子动力学;巨正则蒙特卡罗方法;碳质颗粒;水分子;吸附等温线

中图分类号:TK09 文献标识码:A

DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2016.11.011

引言

我国燃煤引起的环境污染问题已相当严重,可吸入颗粒物已成为我国城市空气的首要污染物^[1]。虽然现有除尘装置的除尘效率可达99%以上,但这些除尘器对超细颗粒物的捕获率较低,仍有大量的超细颗粒物进入大气中,构成大气气溶胶的主要部分。以颗粒的数量计可达到飞灰总数的90%以上,这也是我国在大气中总悬浮颗粒物呈逐年下降,烟尘排放总量也下降趋势的情况下,超细颗粒物却呈上升趋势的原因。研究燃煤可吸入颗粒物的形成和控制已经迫在眉睫^[2]。而燃煤排放的可吸入颗粒物中的碳质颗粒由于对人类健康和气候变化产生不利影响而受到越来越多的关注^[3]。

利用蒸汽相变促进碳质颗粒凝结并长大成较大颗粒后再加以脱除是颗粒物脱除的一种重要技术途径,其机理是:在过饱和蒸汽环境中,蒸汽以碳质颗粒为凝结核,通过蒸汽的冷凝作用使颗粒质量增加、

粒度增大^[4],从而使颗粒易受惯性碰撞而捕集,因此从分子层面研究碳质颗粒与水分子之间的相互作用具有重要意义。

国内徐俊超等人实验研究了水在颗粒物表面凝结过程以及晶胚的形成机理^[5]。国外 György 和 Sylvain 等人从分子水平运用巨正则蒙特卡罗方法模拟研究了航空器排放的多种多孔洋葱状碳质颗粒对水分子的物理吸附,认为主要有两个因素影响碳质颗粒的吸水性:由于在碳质颗粒表面及内部具有疏水性位点和亲水性位点,首先是碳质颗粒 soot 在强亲水性位点具有吸附水分子的能力,由于这些初次被吸附的水分子与其它水分子形成氢键,从而启动碳质颗粒对其它水分子的吸附;另一个因素是碳质颗粒 soot 中孔的尺寸和形状,更多的球形孔可以更有效率地吸附水分子,并且具有最优的孔径大小的碳质颗粒,对应地其吸附水分子的能力最强^[6]。Erich 等人模拟研究了多孔和无孔活性炭上水的吸附,探索了密度和活性炭表面吸附位点对水分子物理吸附的影响^[7]。然而目前关于燃煤排放的无定形碳质颗粒对水分子吸附的相关研究还较少见报道。

本课题组已采用分子动力学熔融—淬火方法构建了飞灰无定形残炭模型,研究了无定形残炭对二氧化碳和氮气的吸附,通过与实验的比较,验证了所构建无定形碳质颗粒模型的可靠性^[8]。在已有的研究基础上,根据燃煤电厂碳质颗粒的特点,构建不同初始密度的无定形碳质颗粒模型,采用巨正则蒙特卡罗方法研究碳质颗粒对水分子吸附的吸附等温线,同时探索初始密度对碳质颗粒内部孔隙结构的影响,讨论碳质颗粒的初始密度及温度对其吸附水分子的吸附等温线的影响。

收稿日期:2015-12-29; 修订日期:2016-02-01

基金项目:国家重点基础研究发展规划基金资助项目(2013CB228504)

作者简介:吕海华(1989-),男,湖南衡阳人,华中科技大学硕士研究生。

1 模拟方法

1.1 无定形碳质颗粒模型建立

建立无定形碳模型所使用的方法为熔融—淬火法,即先将初始结构加热到熔融态,然后迅速降温,材料由于降温速率太快而无法形成有序的石墨结构,从而形成碳的无定形结构。

使用文献 [9] 中的经典分子动力学软件包 LAMMPS,模拟计算的控温方法、选取文献 [10] 中的 Andersen、控压方法、选文献 [11] 中的 Berendsen,速度和位置计算采用 Verlet 算法、使用能够准确描述碳原子行为且适合 C-Si 体系的 Tersoff 三体势能函数来计算 C-C 原子间的相互作用^[12]。为了得到微孔尺度的无定形碳,在已有实验测试的基础上^[8]经过一系列尝试,采用含 4 096 个碳原子,盒子大小为 37.894Å × 37.894Å × 37.894Å,初始密度分别为 1.2、1.5、1.8 和 2.1 g/cm³ 的金刚石三维周期性边界的初始构型经过熔融—淬火过程,即从初始温度 298 K,升温至 15 000 K,然后以 1 fs 为时间步长在淬火速率为 80 K/ps 下,降温至 298 K,得到最终无定形碳模型。

1.2 碳质颗粒与水分子相互作用研究

使用巨正则蒙特卡罗方法 (GCMC) 研究无定形碳质颗粒与水分子间的相互作用,获得水分子在无定形碳颗粒中的吸附等温线。模拟过程采用 Accelrys 公司开发的 material studio 软件中的 sorption 模块,计算过程中吸附剂和水分子采用 compass 力场^[13],选用三维周期性边界条件^[14],使用的抽样方法为 Metropolis 抽样法。体系中原子所带电荷的计算方法为 Ewald 累加法^[15],范德华力计算是基于原子的计算方法。计算的压强从 1 kPa 到 100 kPa,每个点共计算 2 × 10⁶ 步,平衡 1 × 10⁶ 步取点。

2 结果与讨论

2.1 不同初始密度碳质颗粒模型的结构特征及其无定形程度

为了考察不同初始密度对碳质颗粒吸附水分子等温线的影响,运用熔融—淬火法构建了不同初始密度的碳质颗粒模型,如图 1 所示,由图 1 可以明显

观察到:生成的最终碳颗粒结构都呈现出无序的状态,且具有明显的孔隙结构;随着初始密度的增加,无定形碳模型内部孔隙空间呈现出明显减少的趋势。

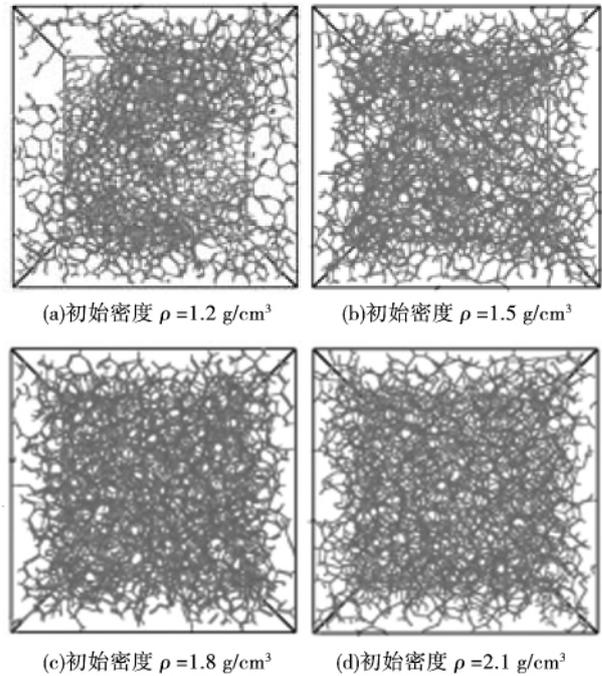


图 1 不同初始密度的无定形碳颗粒模型
Fig. 1 Model for amorphous carbon particles at various initial densities

为了能够更准确地了解碳质颗粒的无定形程度,采用 RDF (径向分布函数) 对其分析。径向分布函数为系统的区域密度与平均密度的比值,它表示物质内部有序的程度。

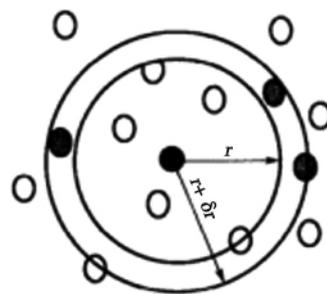


图 2 径向分布函数示意图
Fig. 2 Schematic diagram of a radial distribution function

其计算方法为:

$$g(r) = \frac{1}{\rho^4 \pi \gamma^2 \delta \gamma} \frac{\sum_{i=1}^T \sum_{j=1}^N \Delta N(r \rightarrow r + \delta r)}{N \times T} \quad (1)$$

式中: N —分子的总数目; T —计算的总时间, ps; δr —设定的距离差, Å; ΔN —介于 $r \rightarrow r + \delta r$ 间的分子数目。

不同初始密度下熔融淬火得到的无定形碳质颗粒的径向分布函数如图 3 所示, 4 种碳质颗粒的最终结构特征相似。当 $r > 1.6$ nm 时, 径向分布函数趋近于 1, 当 $r < 0.12$ nm 时径向分布函数均为零。由此表明所计算的碳质颗粒中, 原子与原子的距离不会小于 0.12 nm, 平均看来, 当原子间距离大于 1.6 nm 时, 系统的性质相似。4 种不同初始密度所得的碳质颗粒模型都在 0.15 nm 和 0.25 nm 处出现明显的波峰, 在 1.6 nm 以后呈现出接近 1 的趋势, 说明所建立的不同初始密度的碳质颗粒模型均表现出近程有序, 远程无序的明显无定形状态。

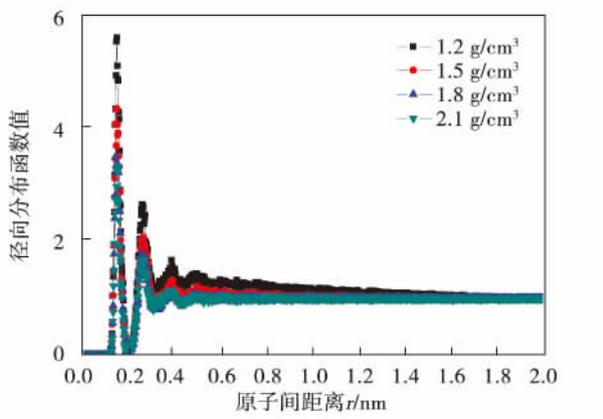


图 3 不同初始密度的无定形碳质颗粒径向分布函数

Fig. 3 Radial distribution function of amorphous carbon particles at various initial densities

2.2 碳质颗粒内部孔径分布

碳质颗粒是一种多孔物质, 它的最大特点在于其存在复杂的微孔结构。而孔径分布是表征多孔材料最常用也是最重要的手段之一。在实验室中通常采用吸附法得到吸附等温线, 再运用一系列分析方法间接计算出样品的孔径分布。然而飞灰中的碳质颗粒与矿物质不能完全分开, 而且由于超细颗粒灰样量少, 因此实验无法进行深入细致的探讨。本研究所建立的三维微孔无定形碳原子模型可以通过

孔径分布计算软件 (PSDsolv) 直接计算出孔径分布^[16]。

通过构建模型理论计算得到不同初始密度碳质颗粒的孔径分布曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出: 当初始密度为 1.2 g/cm^3 时, 碳质颗粒的孔径基本都分布在 $0.075 \sim 1 \text{ nm}$ 的范围内, 且主要为 0.95 nm 的孔; 随着初始密度的增加, 颗粒内部孔径分布范围逐渐减小。当碳质颗粒的初始密度增加为 2.1 g/cm^3 时, 其孔径分布范围减小到 $0.075 \sim 0.25 \text{ nm}$ 之间, 基本没有出现大于 0.25 nm 的孔隙结构, 且所有模型的孔径皆为微孔。即随着初始密度的增加, 碳质颗粒内部孔径逐渐减小, 并且孔径分布的范围也呈现减小的趋势。这是由孔隙内部空间决定的, 相同原子数目的无定形碳质颗粒, 其初始密度越大, 则其内部出现较大孔径的概率越小。

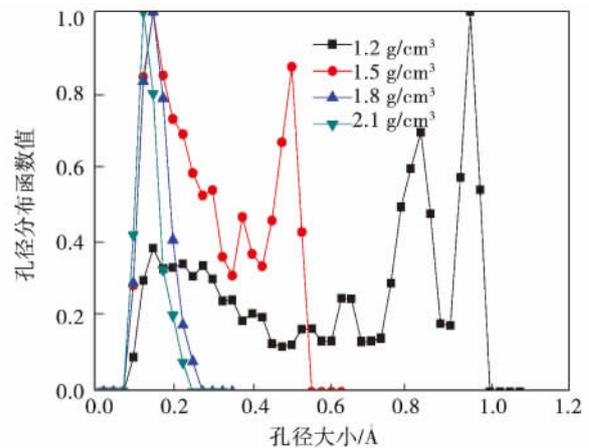


图 4 不同初始密度碳质颗粒的孔径分布

Fig. 4 Pore diameter distribution of carbonaceous particles at various initial densities

2.3 不同初始密度碳质颗粒吸附水分子的吸附等温线

采用巨正则蒙特卡罗方法计算不同初始密度碳质颗粒模型吸附水分子的吸附等温线。计算温度选取 298 K ^[6], 计算结果如图 5 所示。图 5 中 4 条曲线为 4 种初始密度分别为 1.2 、 1.5 、 1.8 和 2.1 g/cm^3 的碳质颗粒吸附水分子的吸附等温线, 从图 5 可以看出: 初始密度为 1.2 g/cm^3 的碳质颗粒对水分子的吸附量随着相对压力的增加不断增加, 当相对压力接近 1 时, 水分子的吸附量趋近于平衡值, 其值数量级与实验值^[7]符合较好。初始密度为 1.5 g/cm^3 的

碳质颗粒吸附水分子的吸附等温线呈现出与初始密度为 1.2 g/cm^3 的碳质颗粒相似的规律,但在相对压力接近 1 时,水分子的吸附量趋近的平衡值相对前者小。

从 4 种不同初始密度碳质颗粒的吸附曲线对比中可以看出,随着初始密度的增加,其对水分子的吸附量逐渐减少。而且当初始密度增加为 2.1 g/cm^3 时,其吸附量相对初始密度为 1.2 g/cm^3 的碳质颗粒基本可以忽略。这是由于随着初始密度的增加,碳质颗粒内部孔径不断减小,由图 4 可知,当初始密度增加到 2.1 g/cm^3 时,颗粒内部孔径大多分布在 $0.075 \sim 0.25 \text{ nm}$ 之间,由于水分子直径为 $0.4 \text{ nm}^{[17]}$,故水分子更难进入碳质颗粒孔隙内部。

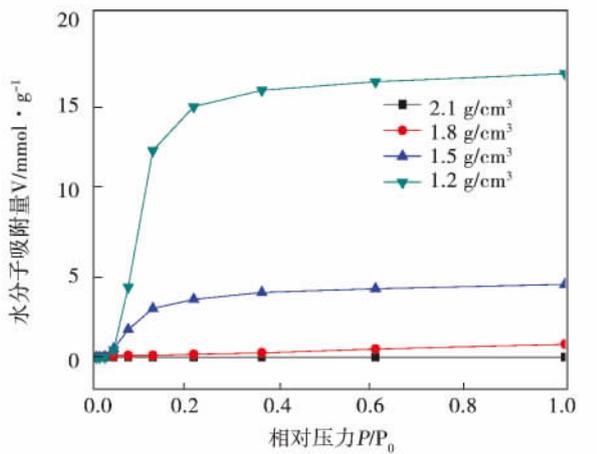


图 5 不同初始密度碳质颗粒吸附 H₂O 的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of carbonaceous particles adsorbing H₂O at different initial densities

2.4 温度对碳质颗粒模型吸附水分子的影响

温度是影响碳质颗粒吸附水分子的重要因素,为了探索温度对碳质颗粒吸附水分子的规律,根据燃煤飞灰碳质颗粒所处环境的温度范围 ($25 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$),分别选取温度 303、313、323、333、343、353、363、373 和 383 K,计算了初始密度为 1.2 g/cm^3 的碳质颗粒模型吸附水分子的吸附等温线,计算结果如图 6 所示,从图 6 中的吸附等温线可以看出:在不同温度下,碳质颗粒吸附水分子吸附量都呈现出相似的规律,即随着相对压力增加,无定形碳颗粒吸附水分子的吸附量不断增加,且都会趋向某一平衡值;

随着温度的增加,碳质颗粒吸附水分子的吸附量不断减少。在温度比较高时,碳质颗粒在较高的相对压力下才开始吸附水分子,亦即随着温度的升高,碳质颗粒初次吸附水分子的能力越弱。由此可以推测温度越高,由于碳质颗粒初次吸附水分子的能力越弱,故其初次吸附的水分子也越难与其它水分子形成氢键,这样在温度比较高的情况下,碳质颗粒中吸附的水分子更难与其它水分子形成氢键网络,这可能是导致温度越高,碳质颗粒对水分子的吸附量越少的的原因。

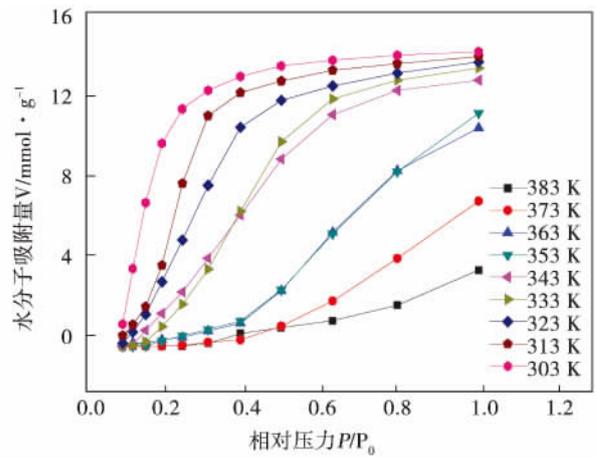


图 6 不同温度下碳质颗粒吸附 H₂O 的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherm of carbonaceous particles adsorbing H₂O at different temperatures

3 结 论

(1) 相同原子数目的无定形碳质颗粒,随着初始密度的增加,其内部出现较大孔径的概率越小。初始密度为 1.2 g/cm^3 时,碳质颗粒的孔径分布在 $0.075 \sim 1 \text{ nm}$ 的范围内;当初始密度增加到 2.1 g/cm^3 时,其孔径分布范围减小到 $0.075 \sim 0.25 \text{ nm}$,基本没有出现大于 0.25 nm 的孔隙结构。

(2) 相同原子数目的无定形碳质颗粒,初始密度越大,其在相同压力下吸附的水分子数目越少。初始密度为 2.1 g/cm^3 的碳质颗粒对水分子的吸附量相对于其它几种初始密度的碳质颗粒几乎可以忽略。4 种不同初始密度碳质颗粒吸附水分子,在低压区 ($p/p_0 < 0.2$) 都呈现出相对压力增加,吸附的水

分子数目增加的特点。

(3) 对于单一初始密度(1.2 g/cm^3)的碳质颗粒,随着温度的增加,其吸附水分子的吸附量不断减少,且当温度越高时,其对应开始吸附水分子的相对压力越低,即温度越高,碳质颗粒初次吸附水分子的能力越弱。

本研究主要研究了碳质颗粒物理结构与水分子吸附的关系,后期将继续开展碳颗粒表面官能团对水分子吸附的影响研究。

参考文献:

- [1] 阚海东,陈秉衡.我国大气颗粒物暴露与人群健康效应的关系[J].环境与健康杂志,2002,19(6):422-424.
HAN Hai-dong, CHEN Bing-heng. Relationship between the exposure of atmospheric particulate matters and public health effect in China [J]. Journal of Environment and Health, 2002, 19(6): 422-424.
- [2] 陈俊.燃煤超细颗粒物团聚的实验研究[D].武汉:华中科技大学,2005.
CHEN Jun. Experimental study of the agglomeration of super-fine particulate matters in combustion of coal [D]. Wuhan, Central China University of Science and Technology, 2005.
- [3] Eleanor J, Highwood R, P. Kinnersley. When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health [J]. Environment International, 2006, 32(4): 560-566.
- [4] 杨林军,颜金培,沈湘林等.蒸汽相变促进燃烧源PM_{2.5}凝并长大的研究现状及展望[J].现代化工,2005,25(11):22-24.
YANG Lin-jun, YAN Jin-pei, SHEN Xiang-lin, et al. Status quo and prospects of the research of the coalescence and growth of combustion sources at PM_{2.5} promoted by the phase change of steam [J]. Modern Chemical Industry, 2005, 25(11): 22-24.
- [5] 徐俊超,张军,周璐璐等.蒸汽凝结促进PM_{2.5}长大的研究现状[J].现代化工,2014,34(03):20-24.
XU Jun-chao, ZHANG Jun, ZHOU Lu-lu, et al. Status quo of the research of the growth of substances at PM_{2.5} promoted by the steam condensation [J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(03): 20-24.
- [6] Hantal G, Sylvain P, Paul N. M. H, et al. Water adsorption isotherms on porous onionlike carbonaceous particles. Simulations with the grand canonical Monte Carlo method [J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 133(14): 2-11.
- [7] Erich A, Luis F, Lourdes F, et al. Adsorption of water on activated carbons: A molecular simulation study [J]. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(4): 1189-1196.
- [8] 安栋,郭欣,郝楚光等.微孔无定形碳分子动力学建模及吸附性能研究[J].工程热物理学报,2014,35(3):614-617.
AN Dong, GUO Xin, ZHENG Chu-guang, et al. Study of the dynamic modeling and adsorption performance of microporous amorphous carbon molecules [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2014, 35(3): 614-617.
- [9] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(10): 1-19.
- [10] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. Journal of Chemical Physics, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [11] Berendsen H J C, Postma J P M, Van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. Journal of Chemical Physics, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [12] Sha Z D. A modified Tersoff potential for pure and hydrogenated diamond-like carbon [J]. Computational Materials Science, 2013, 67(5): 146-150.
- [13] Hill J R, Sauer J. Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. Dense and microporous silica [J]. Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(4): 1238-1244.
- [14] Thompson P A, Robbins M O. Shear flow near solids: epitaxial order and flow boundary conditions [J]. Physical Review A, 1990, 41(12): 6830.
- [15] Ewald P P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale [J]. Annalen der Physik, 1921, 369(3): 253-287.
- [16] Bhattacharya S, Gubbins K E, et al. Fast method for computing pore size distributions of model materials [J]. Langmuir, 2006, 22(18): 7726-7731.
- [17] William L, Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water [J]. Journal of Chemical Physics, 1983, 79(2): 926-935.

(刘瑶 编辑)

will increase with an increase of the seawater temperature. **Key words**: seawater-caused foul , metal material , seawater temperature , influencing factor , experimental study

基于窄带模型的新灰气体加权和模型关联式 = New Weighted Sum of Grey Gases Model Correlation Formula Based on Statistical Narrow Band Model [刊 汉] /NIE Yu-hong (School of Marine Engineering , Guangzhou Maritime University ,Guangzhou , China , Post Code: 510725) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 ,31(11). -55 ~58

On the basis of various H_2O and CO_2 molar ratios and total blackness at various temperature and travelling distances calculated by using a narrow band model , proposed was a new weighted sum of grey gases model correlation formula for calculating the heat quantity exchanged in radiation from gases under the condition of oxygen-enriched combustion. In the above-mentioned correlation formula , both grey gas absorption coefficient and the weighted value are a function of the gas temperature and the molar ratio between the H_2O and CO_2 , however , in the traditional grey gas weight sum model , the grey gas absorption coefficient is a constant. The new correlation formula can enhance the accuracy of the grey gas weight sum model and compared with the total blackness obtained by using the statistical narrow band model , the maximal relative error is within 5% . **Key words**: narrow band model , grey gas weight sum , correlation formula , molar ratio , temperature

燃煤飞灰碳质颗粒与水相互作用的模拟研究 = Study of the Simulation of the Interaction Between Water and Carbon-contained Particles in Flying Ash Produced in Combustion of Coal [刊 汉] /LV Hai-hua , GUO Xin (National Key Laboratory on Coal Combustion , Central China University of Science and Technology , Wuhan , China , Post Code: 430074) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 ,31(11). -59 ~63

A model for the microporous amorphous carbon atomic configuration was established by using the molecular dynamics melting-quenching method and the adsorption of water-steam in the model was investigated. A model for carbon-contained particles at various initial densities was built and the radial distribution function and pore diameter distribution curves of the carbon-contained particles were calculated respectively. In the meantime , the isotherm of the carbon-contained particles to adsorb water molecules at various initial densities was studied and the influence of the temperature on the carbon-contained particles at a single initial density to adsorb water molecules was also investigated. It has been found that for amorphous carbon-contained particles having a same number of atoms , the greater the initial density , the smaller the probability of a relatively big pore diameter will emerge inside. With an increase of the initial density , the number of water molecules adsorbed by the carbon-contained particles will gradually decrease. At the same time , with an increase of temperature , the number of water molecules adsorbed by the carbon-contained particles will continuously decrease. **Key words**: pulverized coal , molecular dynamics , grand canonical

Montecarlo method , carbon-contained particle , water molecule , adsorption isotherm

大型燃煤火电机组炉前脱硫试验研究 = **Experimental Study of the Desulfurization in Front of the Furnace in a Large-sized Coal-fired Thermal Power Generation Unit** [刊, 汉] / ZHANG Hai-zhen , SONG Hua-wei , HAN Hai-yan , ZHANG Xin (Hua dian Electric Power Research Institute , Hangzhou , China , Post Code : 310030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2016 , 31 (11) . - 64 ~ 68

An experimental study of a large-sized coal-fired thermal power generation unit burning coal with a high sulfur content in the southwest region was performed by using the desulfurization technology in front of the furnace. An on-the-spot test platform was built in a thermal power plant and the sink-float sieving method was used to perform an on-the-spot test of coal ranks with various high sulfur contents commonly used in units. The test results show that to adopt the in-front-of-the-furnace desulfurization technology can effectively lower the sulfur content of coal entering into the furnace and at the meantime can drop the ash content of the coal to a certain extent. The in-front-of-the-furnace desulfurization technology can play an important role in preventing corrosion , reducing the emissions and securing a safe operation of equipment items in coal-fired units and is also significant for large-sized coal-fired units. Only in terms of coal ranks with a high sulfur content chosen , the in-the-front-of-the-furnace desulfurization can force the sulfur content of coal entering into the furnace to averagely lower by about 39.12% and the ash content of the coal to averagely reduce by around 25.01% . **Key words** : large-sized coal-fired thermal power generation unit , desulfurization in front of a furnace , sulfur content , ash content

六回路循环流化床锅炉单回路中断的影响实验研究 = **Study of the Influence of the Interruption of a Single Loop on a Six-loop Circulating Fluidized Bed Boiler** [刊, 汉] / ZOU Yang-jun , HE Sheng (Huadian Electric Power Science Academy , Hangzhou , China , Post Code : 310030) , CHENG Le-ming (National Key Laboratory on Energy Source Clean Utilization , Zhejiang University , Hangzhou , China , Post Code : 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2016 , 31 (11) . - 69 ~ 73

On a six loop supercritical circulating fluidized bed (CFB) boiler cold-state test rig , the differential pressure method was used to determine the in-furnace particle concentration distribution and study the law governing changes of the in-furnace particle concentration distribution when a single loop is being interrupted and blocked and the influence of the interruption and blockage of various loops on such a law. It has been found that after the single loop has been interrupted and blocked , the axial in-furnace average particle concentration will assume an exponential type decline and renew the initial balance state of the system after the loop has restored its normal material returning , indicating that the “dual-leg” type CFB boiler enjoys self-balancing characteristics. After the single loop has been interrupted and blocked , the particle concentration distribution in various zones in a cross section in the furnace will