

DOI: 10.7652/xjtuxb201709001

耦合堆垛与孔径分布的高碱金属煤焦分子建模方法

王长安^{1,2}, Justin K. WATSON³, Enette LOUW², 车得福¹, Jonathan P. MATHEWS²

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 美国宾州州立大学利昂能源与矿物工程系, 16802, 美国宾州; 3. 美国宾州州立大学应用研究实验室, 16802, 美国宾州)

摘要: 针对表征高碱金属煤焦复杂物理化学结构特征的煤焦大分子三维(3D)模型的建模问题, 以高分辨率投射电子显微镜(HRTEM)图像数据作为高碱金属煤焦分子模型的基本微观结构信息来源, 提出了一种快速耦合堆垛和孔径分布的高碱金属煤焦大分子建模方法。基于 Perl 语言开发了相应的建模自编程序 Fringe3D 和 Vol3D, 实现了构建具有特定孔径分布和多种赋存形态 Na 分布的煤焦大分子模型。提出的煤焦大分子 3D 建模方法具有建模快速、可控性强和方便耦合复杂结构特征等特点, 在高碱金属煤焦分子建模过程中考虑了不同赋存形态 Na 的分布。通过构建的具有特定碱金属分布的煤焦分子 3D 模型和分子反应动力学模拟, 能够深入揭示煤焦热反应过程中 Na 迁移规律与微观反应机理。

关键词: 煤焦; 分子建模; 孔径分布; 碱金属钠; 堆垛分布

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)09-0001-10

A Construction Strategy of Molecular Model Based on Coupling Stack and Pore Size Distribution for High-Sodium Coal Char

WANG Chang'an^{1,2}, Justin K. WATSON³, Enette LOUW², CHE Defu¹, Jonathan P. MATHEWS²

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. The Department of Energy & Mineral Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA;

3. The Applied Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA)

Abstract: Aiming at the modelling for the molecular representation of high-sodium coal char to characterize the complex physico-chemical properties, an image-guided construction strategy of molecular model based on coupling stack and pore size distributions for high-sodium coal char (about 40 000 atoms) was proposed using HRTEM micrographs. Simplified modelling programs Fringe3D and Vol3D based on Perl language were developed. A macromolecular model of coal char with pore size distribution and various sodium compositions was constructed. The approach proposed in the present study is highly automatic and controllable, and easy to couple complex structures. Various sodium distributions were considered in the modelling of coal char. The constructed macromolecular 3D coal char model and molecular dynamics simulation are beneficial for further elucidating the migration behavior and microscopic reaction mechanisms of sodium.

Keywords: coal char; molecular model construction; pore size distribution; alkali metal sodium; stacking distribution

准东煤电基地是近年来我国西部迅速发展的煤电煤化工一体化基地,其依托的新疆准东煤田煤炭资源储量非常丰富,预测储量达3 900亿吨,以我国现在的煤炭年产量计算可供全国使用约100年,且准东煤具有灰分含量低,着火、燃尽性能优良,燃烧稳定性强,开采容易等优点^[1-6]。然而,由于准东煤在燃烧过程中易发生严重的锅炉积灰结渣等换热面沾污问题,对锅炉的安全经济运行造成了严重的威胁,使得准东煤的燃烧利用受到了很大限制。已有的电站锅炉运行实践和前期的基础研究表明,准东煤中碱金属钠含量高是造成燃烧时发生严重积灰结渣问题的重要因素之一^[7-13]。要解决准东高碱金属煤燃烧积灰结渣问题,首先要阐明燃烧过程中煤中碱金属钠的释放迁移机理。目前,已有学者针对准东煤热解燃烧过程中的碱金属热迁移规律开展了一定的研究工作^[5,14-19]。然而,由于众多因素的影响机制尚未完全明晰,而所研究煤种的煤质特性又存在差异,已有的研究中尚未阐明不同赋存形态碱金属钠迁移转化的具体路径与反应机制。实验研究可以得到碱金属迁移转化的宏观变化规律,但是难于捕捉转化过程中的迁移路径以及单一因素的作用规律,从而导致难以单纯依靠实验研究阐明微观的反应机理。与实验研究互补,利用煤/煤焦三维(3D)分子建模和反应分子动力学模拟,可以更加全面地阐明高碱金属煤/煤焦反应过程中的碱金属迁移转化路径,从而深化对微观反应机理的理解和认识。

在过去70年间,相关学者提出了逾百种的煤分子模型及相关的模型应用实例^[20],然而针对煤焦分子建模的研究却非常有限,仅有少量学者通过修改已有的煤分子模型衍生得到煤焦模型。由于煤焦的反应过程包含着复杂的均相/异相物理化学反应,针对煤焦的研究比挥发分要复杂困难许多。煤焦的反应性与煤阶、煤素质组成(有机质和地质条件影响)、灰分、时间-温度历程、孔隙分布、局部的有序/无序结构等众多因素相关,并且在煤焦表面存在均相、异相化学反应交互影响。煤分子模型与煤焦分子模型含有的官能团种类和数量存在差异,煤分子模型中脂肪烃侧链和交链结构更多,而煤焦分子模型中的多环芳烃结构更常见、堆垛结构更加明显。根据热处理过程中的化学反应(裂解、脱氢和缩聚等),可以通过煤分子衍生得到煤焦分子。由于煤焦理化结构受到热塑性转变、煤阶、局部有序/无序差异等因素的影响,由煤分子模型衍化得到煤焦分子模型具有很大的应用局限性,很难表征煤焦分子结构中的局

部有序/无序差异性以及堆垛结构特征,难以在煤焦分子模型中耦合孔径分布。另一方面,目前多数的煤/煤焦分子模型尺度较小、手动建模效率低下,已有模型主要表征其元素组成、官能团等化学结构特征,而不能反映其更为复杂的理化结构特征(例如局部有序/无序结构差异性、碳氢芳香结构的堆垛分布、孔径分布、灰成分分布等),难以分析煤焦理化结构与反应行为的关系。

目前,尚未有能够表征高碱金属煤焦复杂物理化学结构特征的煤焦大分子模型,缺乏相应的煤焦大分子3D模型的快速建模方法。本文提出了一种耦合堆垛和孔径分布的高碱金属煤焦大分子3D模型建模方法,并基于Perl语言开发了相应的Fringe 3D程序和Vol3D程序,可实现煤焦大分子化学结构模型和物理结构模型的同时构建。本文主要探讨高碱金属煤焦大分子3D模型建模方法,关于煤焦大分子模型的评估与反应分子动力学模拟会在后续的论文中详细讨论。本文研究成果将为开展高碱金属煤/煤焦燃烧过程多尺度的研究(宏观规律+微观机理)提供更加丰富、高效的研究方法。

1 煤焦分子建模方法

高分辨率投射电子显微镜(HRTEM)技术是研究碳基材料(例如煤、煤焦和炭黑等)凝聚态和微晶结构的有力手段之一,已经被广泛应用于研究煤/煤焦微观纳米结构和分子模型建模^[21-27]。中低阶煤的凝聚态结构基本是无序的,而在高阶煤(无烟煤)和煤焦中有明显的微晶和堆垛结构特征。HRTEM技术和图像处理技术的发展,使得通过HRTEM晶格条纹图像可以得到碳基材料微观结构的一些定量特征分布,包括微晶结构分布、多环芳香烃分子大小、堆垛程度及取向等^[23,28]。

本文以HRTEM图像数据作为高碱金属煤焦分子模型的基本微观结构信息来源,提出了一种高效、准确和可控性强的煤焦大分子3D建模方法。图1是耦合煤焦堆垛分布、孔径分布和碱金属Na分布的煤焦大分子模型建模的主要流程示意图。如图1所示,首先利用Photoshop对HRTEM图像进行一系列的处理,得到关于煤焦晶格条纹长度、位置、取向及微晶结构堆垛等参数的统计数据^[21],主要步骤包括图像数字化、增强对比度、直方图均衡化、傅里叶变换滤波、二进制图像转化、骨架化、条纹分离和定量分析。通过Matlab编程实现对煤焦微晶结构数据的深度分析,得到煤焦大分子有机芳香

烃结构参数与堆垛结构特征单元参数,主要步骤包括读入晶格条纹数据、数据矩阵化、输入临界参数(夹角、间隔和中点距离)、判断计算数据与临界参数定量关系、在新矩阵中存储满足临界条件的堆垛结构数据和核对堆垛结构唯一性。与此同时,基于气体吸附以及小角度 X 射线散射(SAXS)等技术,得到煤焦孔径分布数据。随后,根据上述煤焦化学与物理结构分析数据,通过自编程序 Fringe3D 快速生成各种多环芳香烃结构单元、堆垛结构单元和孔结构单元^[21,29],通过 Fringe3D 程序的校准文件定义芳香烃结构的连锁方式和孔形状,通过 Fringe3D 程序的输入文件控制多环芳香烃结构单元尺寸、堆垛参数和孔径分布,进而实现煤焦分子芳香烃结构单元和孔结构单元的快速可控建模。构建芳香烃结构单元和堆垛结构单元以后,通过 Perl 自编程序可以在芳香烃结构单元中添加脂肪侧链单元、非碳杂原子(O/N/S)以及有机官能团等结构。根据碱金属钠赋存形态,通过分子模拟软件 Materials Studio 建立不同赋存形态 Na 的模型分子单元,分子单元的建模结果输出至 pdb 格式文件中,该格式文件能够被自编程序 Fringe3D 和 Vol3D 读取。在此之后,通过自编程序 Vol3D 实现在特定尺寸的三维空间(目前是在长方体空间)随机分布芳香结构单元、堆垛结构单元和孔结构单元,从而构建具有复杂物理化学结构特征的大尺度高碱金属煤焦大分子 3D 模型。其中,煤焦分子模型三维尺寸、堆垛结构单元分布、孔径尺寸分布、碱金属赋存形态分布等参数通过 Vol3D 程序的输入文件控制。最后,可以将生成的煤焦大分子模型导入 Materials Studio 软件,进行后续的能量分析、结构优化及微观结构分析等。

煤焦的结构模型包括化学结构模型和物理结构模型,化学结构主要反映了大分子中的元素构成及各元素原子间的相互关系,而物理结构主要是指分子间的堆垛结构和孔隙结构^[30]。之前学者提出的煤/煤焦分子模型,绝大多数是表征其化学结构特征,而很少考虑分子间堆垛结构和孔隙结构。本文提出的高碱金属煤焦大分子模型建模方法,能够在煤焦大分子模型中耦合堆垛与孔径分布,实现煤焦化学结构模型和物理结构模型的同时建模,并且能够表征高碱金属煤焦中碱金属钠的赋存形态和空间分布,具有建模快速、可控性强和方便耦合复杂结构特征等优势。

1.1 芳香烃堆垛结构建模方法

HRTEM 实验结果表明煤焦中有明显的多环

芳香烃结构与堆垛结构特征^[21,28-29,31],为了能够实现快速构建煤焦分子有机结构单元体,本文提出了一种基于 HRTEM 图像分析数据快速重塑芳香烃结构单元和堆垛结构单元的方法,并开发了相应的 Fringe3D 程序^[21,29,32]。本文作者开发的 Fringe3D 和 Vol3D 程序均通过 Perl 程序语言编写,输入输出文件类型主要包括 pdb 和 csv 文件格式。程序运行平台为 Cygwin 终端,一个可以在 Windows 平台上运行的类 Unix 模拟环境。图 2 为煤焦多环芳香烃结构建模方法示意图。通过 HRTEM 图像数据分析得到煤焦晶格条纹长度,根据 Fernandez-Alos 等人提出的计算方法确定特定晶格条纹长度对应的平均芳香烃碳原子数目^[32],基于本文假设的环形或平行四边形的连锁方式,自编程序 Fringe3D 能够快速重塑芳香烃结构特征单元。实际上,在 HRTEM 图像中晶格条纹的化学结构是复杂多变的,相同长度晶格条纹对应的芳香结构也并不唯一,本文在建模芳香碳结构单元时提出了两种连锁假设,以便能够根据晶格条纹长度的分布快速建模芳香烃碳模型。特定晶格条纹长度对应的芳香烃碳数量与核磁共振(NMR)分析得到的芳香结构参数存在对应关系,在建模过程中可以通过 Perl 程序随机的“裁剪”芳香结构单元外围的六元碳环,使得模型的芳香结构参数与核磁共振分析结果能够吻合。图 2a 和 2b 分别是基于环形连锁和平行四边形连锁假设的不同尺寸芳香烃碳结构建模示意图,不同连锁假设中芳香烃碳原子数目和晶格条纹长度的对应关系存在差别,然而不同连锁方法的应用能够进一步增强煤焦分子模型单元结构的多样性。如图 2 所示,中心的 6 个碳原子构成最初的苯环结构,随后围绕最初的苯环结构每增加 2~4 个碳原子将产生另外一个 6 元环的芳香烃碳环结构。以此类推,芳香烃碳结构的尺寸可以不断增大直到能够表征晶格条纹的长度。Fringe3D 通过程序输入文件读取芳香烃结构单元的位置、角度、碳原子数的信息,从而快速重塑有机结构单元模型。图 2 中不同灰度表示多环芳香烃碳环的不同增长方向和方式,每个结构单元的长度通过计算其最大和最小长度方向尺寸的平均值得到。本文提出的芳香烃堆垛结构建模方法主要包含了以下简化:首先,忽略了随着碳环结构增大可能导致的 C—C 化学键长度的变化;其次,芳香结构单元简化为“薄片”结构而忽略其可能的三维变化;再次,在 Fringe3D 程序建模阶段未考虑弯曲结构、交链结构、脂肪链结构及有机杂原子。

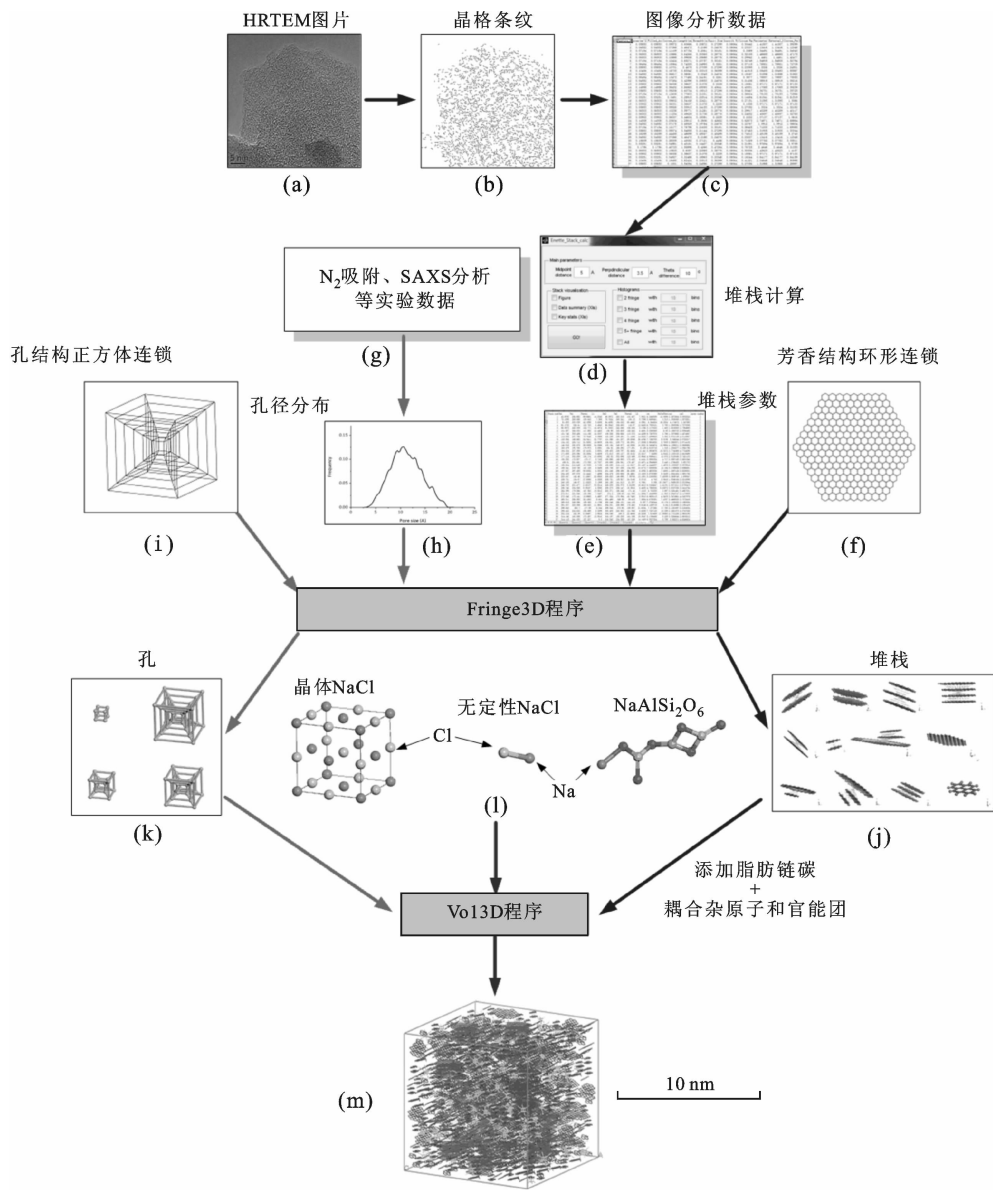
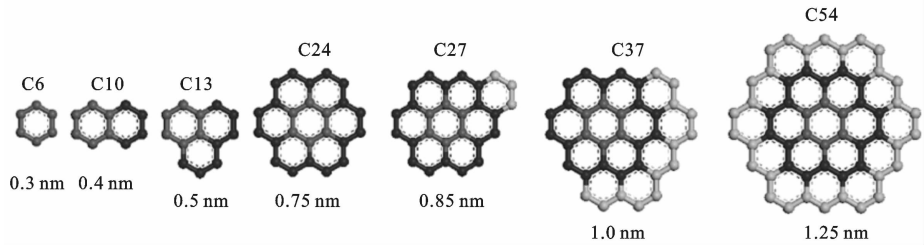


图1 耦合堆垛与孔径分布的高碱金属煤焦大分子建模流程示意图

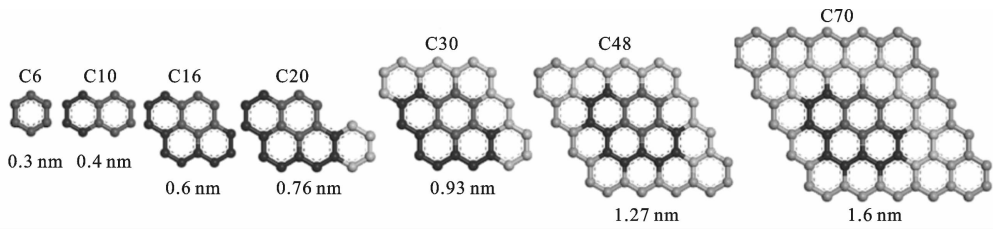
图3是Fringe3D程序建模过程示意图。利用Photoshop软件对HRTEM图像进行处理后得到煤焦晶格条纹图像,对晶格条纹图像进行定量分析后能够得到晶格条纹的数量、长度、角度、位置等信息,随后利用这些基于图像处理的数据信息通过Fringe3D程序建立有机结构单元模型。Fringe3D程序在建模过程中假设所有的分子处于同一个 z 坐标平面,根据晶格条纹的位置数据在Cartesian坐标系中放置相应的结构单元。如图3所示,HRTEM图像中有一定程度的弯曲结构存在,本文建模过程中忽略弯曲结构,将晶格条纹简化为正直形状。实际上,碳基材料微晶结构中弯曲结构通常是由非6元环结构(5元环或7元环)造成的,而关于晶格条

纹弯曲结构定量分析与建模方法的研究将在后续的论文中专门探讨。尽管建模过程中存在一系列简化假设,Fringe3D重塑的煤焦分子有机结构模型与HRTEM实验结果吻合度良好,建立的多环芳香烃结构单元能够很好地表征HRTEM实验观察到的分布特征(如图3c和3d所示)。图3e和3f分别是根据HRTEM图像数据建模的芳香烃结构特征单元和堆垛结构特征单元。

Fringe3D可以基于HRTEM图像分析数据直接建模煤焦大分子“薄片”模型(分子模型在深度方向的尺寸显著小于其在高度和宽度方向的尺寸)^[21,29],然而无法构建耦合复杂化学结构和物理结构的煤焦大分子3D模型。本文利用Fringe3D重塑煤焦芳香



(a) 基于环形连锁的源文件



(b) 基于平行四边形连锁的源文件

图 2 煤焦芳香烃结构建模方法示意图

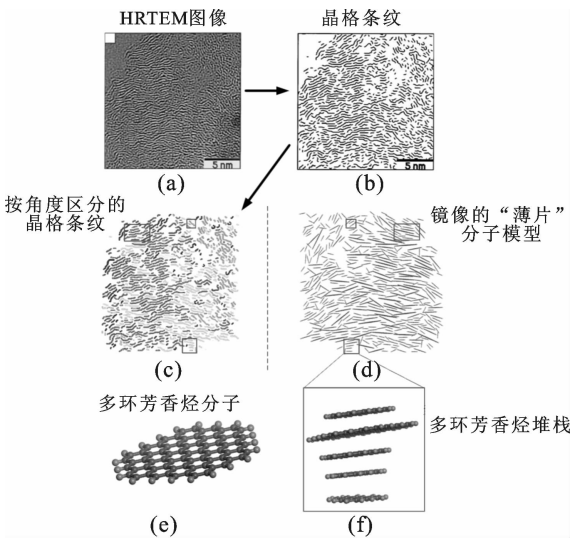


图 3 Fringe3D 程序建模芳香烃结构单元和堆垛结构单元示意图

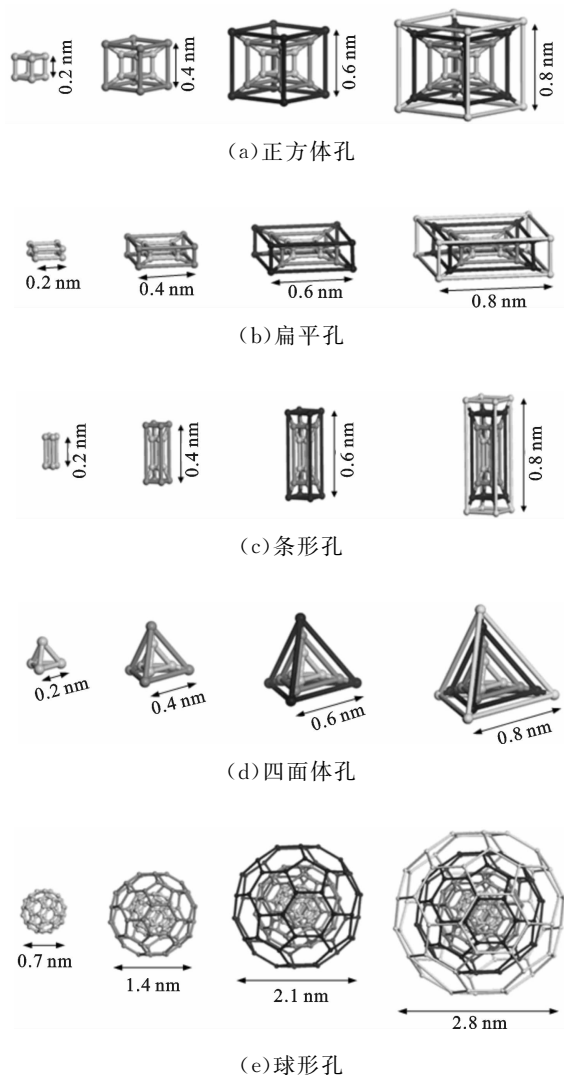
建各种尺寸、各种形状的孔,通过 Vol3D 程序把孔作为与堆垛类似的结构单元在煤焦大分子 3D 模型中重塑,随后将构建孔的磷原子删除后即可实现在煤焦大分子 3D 模型中耦合特定的孔径分布。由于在煤焦分子模型中磷原子很少出现,采用磷原子构建孔模型,煤焦 3D 分子模型建模后删除磷原子不会影响煤焦化学结构特征。图 4 所示为各种形状孔的建模方法示意图。煤焦分子模型中实际的孔形状和孔径至少还受到如下两方面因素的影响:一是相邻芳香烃结构单元或堆垛结构单元间的空隙;二是邻近孔之间的合并。因此,煤焦分子模型构建后需要对其实际的孔分布进行分析,从而明确孔分布是否满足要求,并通过调整输入孔的尺寸分布和迭代计算来实现可控的孔分布建模。实际上,相邻多环芳香烃结构和堆垛结构本身引入的孔均为微孔,因此煤焦分子模型中的中孔分布能够通过 Vol3D 程序输入文件进行很好地控制。孔的具体建模流程为:首先,通过一个矩阵控制磷原子的相对位置关系,从而决定初始孔的形状;随后,耦合用户自定义的孔径精度,得到特定形状孔的连锁计算程序及 Fringe3D 源文件;最后,通过 Fringe3D 的输入文件定义磷原子个数和连锁方法,从而建模具有不同形状、不同尺寸的孔模型。由 Fringe3D 生成的孔模型文件也是 pdb 格式,能被 Vol3D 程序读入,实现在煤焦三维模型中耦合孔径分布。

如图 4 所示,中心的磷原子构成了初始的孔结构,随后围绕初始孔结构磷原子数量的增加表明了孔尺寸的增加。图 4 中建模孔的原子均为磷原子,

烃结构特征单元和堆垛结构特征单元,并利用 Fringe3D 建模的有机结构单元通过 Vol3D 程序建模具有复杂理化结构特征的煤焦大分子 3D 模型。在本文建模中,晶格条纹的长度、角度、堆垛参数和有机结构特征单元来源于低温热解煤焦的 HRTEM 图像分析数据。

1.2 孔隙结构建模方法

快速可控地构建多尺度、多形状的孔对于在煤焦大分子 3D 模型中耦合孔径分布具有重要意义。本文提出了一种利用 Fringe3D 自编程序快速实现微孔和中孔建模的方法。利用在煤焦模型中不常出现的元素(例如磷元素)通过 Fringe3D 自编程序构



注:由于孔建模过程中不需要考虑化学键,球形孔的尺寸不受化学键长度的限制

图4 各种孔建模方法示意图

用不同灰度标识不同尺寸孔的建模。在孔建模过程中,Fringe3D通过改变磷原子的空间位置来控制孔的尺寸,并不考虑原子间的化学键,图4中的化学键

只是为了直观地展示孔的形状和尺寸的变化。因此,通过初始孔形状矩阵参数和用户自定义的尺寸步长,可以构建各种形状、各种尺寸的孔模型,孔的尺寸不受化学键长度的限制。以往通过富勒烯“巴基球”建模,球形结构的尺寸受到化学键的限制,只能建模特定尺寸的球形结构,而基于本文提出的建模方法,通过Fringe3D程序可以实现任意尺寸孔的自动快速建模,能够在几分钟内实现成百上千个不同形状、不同尺寸孔的建模。

1.3 钠分布建模方法

本文基于化学分馏实验分析了煤焦中不同赋存形态碱金属Na的含量,得到了Na的4种赋存形态:水溶性Na、醋酸铵溶性Na、盐酸溶性Na和不溶性Na^[5,15-16,18]。对于准东高碱金属煤及低温煤焦而言,水溶性Na的含量最高,并且在燃烧过程中最容易释放而加剧积灰结渣,因此高碱金属煤焦分子建模重点考虑了水溶性Na的分布。通过高碱金属煤焦分子建模,利用煤焦大分子模型和反应分子动力学模拟有望更好地研究煤焦热解、燃烧及气化过程中Na的微观迁移释放机理。图5是高碱金属煤焦大分子3D模型中碱金属分布的建模方法流程示意图。如图5所示,首先通过化学分馏法得到煤焦中碱金属钠赋存形态分布;其次,通过含钠模型分子表征不同赋存形态的Na,本文建模中通过NaCl代表水溶性Na,通过 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 代表不溶性Na;再次,在分子模拟软件中建立相应的Na化合物模型,并输出至pdb文件中;最后,通过Vol3D读取Na化合物模型文件,根据Vol3D程序输入文件中Na含量分布数据,在煤焦大分子3D模型中耦合含Na化合物分布。

如图5所示,本文煤焦大分子建模中耦合了不同赋存形态碱金属Na的分布,主要考虑了水溶性

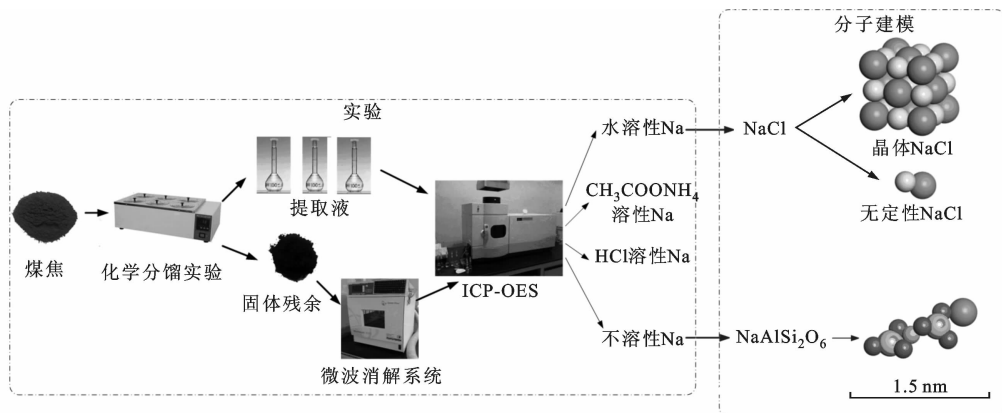


图5 煤焦分子模型碱金属分布建模方法流程示意图

Na 和不溶性 Na 的分布,而水溶性 Na 又细化区分为晶体状态 Na 和无定性状态 Na。实际上,通过合适的含 Na 模型分子,本文提出的建模方法能够实现在煤焦大分子模型中耦合各种赋存形态的碱金属 Na。建模煤焦分子的复杂程度由建模方法的难易程度和所探讨问题的关注点两方面来决定。本文在煤焦分子模型建模中主要考虑 Na 含量和赋存形态的分布(即化学分布),而 Na 的空间分布(即物理分布)由 Vol3D 程序随机生成,目前阶段没有实现空间分布的人为控制。针对煤焦分子物理结构的建模主要是孔径分布建模,孔径分布对煤焦燃烧反应性与微观反应过程有显著影响,从而对碱金属 Na 的释放和转化造成影响。不同赋存形态钠的迁移规律有明显差别,在煤焦分子化学结构建模中考虑不同赋存形态 Na 的分布,有助于通过煤焦分子反应动力学模拟研究碱金属迁移规律与微观反应机理。

1.4 煤焦 3D 结构建模方法

本文通过基于 Perl 程序语言的自编程序 Vol3D^[29,33],根据指定的堆垛分布、孔径分布和碱金属分布在特定尺寸的三维空间中构建煤焦大分子 3D 模型,煤焦大分子 3D 模型建模方法示意图如图 6 所示。Vol3D 通过计算每个输入结构单元的体积并根据输入文件中的结构单元分布参数,可以实现在 3D 体积内快速耦合堆垛、孔径和碱金属 Na 的三维分布。一方面,由于 Vol3D 程序在计算结构单元(包括堆垛、孔径、碱金属化合物)体积时仅考虑其在长方体空间的体积,另一方面,由于 Vol3D 程序在建模过程中仅考虑原子种类和空间位置,而通过专门的分子模拟软件(如 Materials Studio)根据原子间相对距离与位置信息重塑杂化与化学键,因此本文提出的煤焦大分子 3D 模型建模方法和自编程序的计算工作量能够大为简化。

自编程序 Vol3D 构建煤焦大分子 3D 模型流程如图 6 所示。首先,Vol3D 程序计算每个结构单元的体积,其中堆垛结构单元和孔结构单元通过 Fringe3D 创建,而 Na 金属化合物通过分子模拟软件 Materials Studio 创建;然后,根据用户自定义的煤焦大分子 3D 模型尺寸(例如 10 nm×10 nm×10 nm)和不同结构单元的分布参数,计算在特定尺寸 3D 空间内能够放置的结构单元数量;最后,Vol3D 程序随机选取某类结构单元,并将其随机放置于 3D 空间,并重复“选取-放置”的过程直到煤焦大分子 3D 模型建模完成。在 Vol3D 的输入文件中,用户自定义最大迭代计算次数,以便能够得到各个结构单元的“最佳”布置,能够在分子模型中布置最多的结构单元,而煤焦分子模型整体的能量最低。

在重塑煤焦大分子 3D 模型过程中,如果考虑结构单元的旋转和能量优化会失去堆垛程度和方向参数,因此 Vol3D 程序建模中不旋转结构单元而保持其方向。此外,煤焦分子模型的能量学问题也被 Vol3D 程序简化忽略,因此建模计算工作量能够进一步显著减少。尽管本文提出的煤焦大分子 3D 建模方法及程序存在以上假设简化,但是其结构单元方向特征被保留,能够很好地表征重塑 HRTEM 图像中微晶结构的局部有序/无序特征,实现煤焦大分子 3D 模型的快速构建。Vol3D 程序的输出文件为 pdb 格式,能够被分子模拟软件读取,从而进行后续模型优化处理以及反应过程模拟研究。

2 煤焦大分子模型 3D 结构分析

通过本文提出的高碱金属煤焦大分子建模方法及自编程序 Fringe3D 和 Vol3D,实现了快速构建具有特定孔径分布和不同赋存形态碱金属 Na 分布的煤焦大分子 3D 模型,建模的高碱金属煤焦分子模

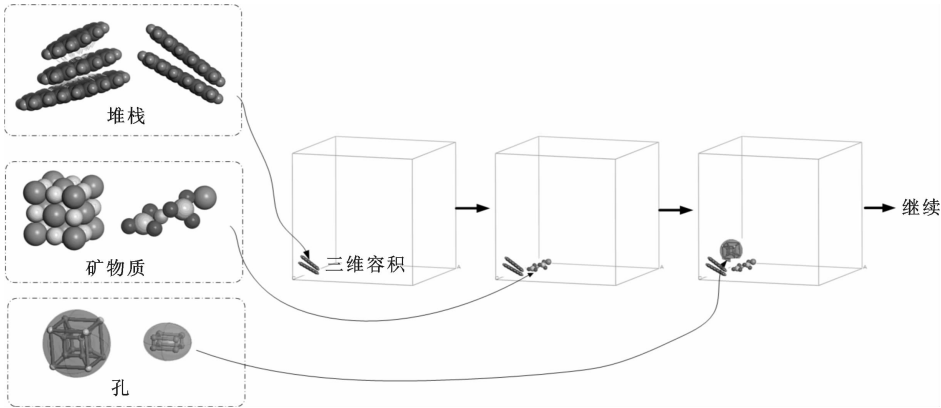


图 6 自编程序 Vol3D 建模煤焦大分子 3D 模型的方法示意图

型不仅包含煤焦的化学结构模型(有机多环芳香烃结构、有机官能团和碱金属化合物等),而且包含煤焦的物理结构模型(堆垛结构和孔径分布)。图 7 所示为煤焦 3D 分子模型的物理化学结构示意图。本文建模的煤焦分子模型的尺寸为 $10\text{ nm} \times 10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$,模型原子数约 40 000,包含了特定的孔径尺寸与空间分布、有机多环芳香烃结构和碱金属钠化合物赋存形态分布。本文提出的建模方法能够在煤焦大分子 3D 模型中耦合微孔与中孔分布,从而能够通过分子模拟研究煤焦反应过程中不同孔径对其反应性的定量影响以及反应活性位的演变;另一方面,可以建模具有相同孔径尺寸分布而不同孔空间分布的煤焦大分子 3D 模型,控制单因素对比研究孔的空间分布对煤焦反应性和碱金属迁移路径的影响。本文建模的煤焦大分子 3D 模型能够重塑 HR-TEM 图像中观察到的堆垛结构特征,快速建模多环芳香烃结构,通过 Perl 程序实现在芳香烃结构中随机添加脂肪侧链、杂原子及有机官能团,以便使煤焦分子模型的有机元素含量与赋存形态与实验结果吻合良好。本文在模型建立过程中的一些简化假设,对煤焦分子模型的理化特性的可能影响主要包

括:首先,多环芳香烃简化为纯 6 元环结构,未考虑弯曲结构建模(耦合 5 元环或 7 元环),使得煤焦分子模型中的多环芳香烃结构与 HRTEM 图像中晶格条纹存在差异;其次,未考虑分子间交链结构,使得构建的煤焦分子模型与实际化学结构存在差异;再次,在孔形状方面,煤焦实际的孔隙多为不规则形状,本文简化假设成一些特定形状的孔,孔形状对反应性的影响有待进一步考察。尽管如此,本文构建的扁平孔和条形孔都是在实际煤焦结构中真实存在的形状,同时也实现了孔径尺寸分布的可控建模。

目前,煤焦大分子有机结构建模中能够考虑碳氢氧氮硫元素的含量及赋存形式,而分子间交链、非 6 元环导致的弯曲结构的建模方法会在随后的论文中专门论述和探讨。对于碱金属钠的建模,本文考虑了不同碱金属赋存形态的含量分布与空间分布,利用构建的具有特定碱金属分布的煤焦大分子 3D 模型,可以通过分子反应动力学模拟研究煤焦燃烧热解过程,能够提供更多关于碱金属赋存形态迁移微观反应机理的信息,从分子反应层面阐释碱金属对煤焦热反应过程的影响规律与迁移转化机制。

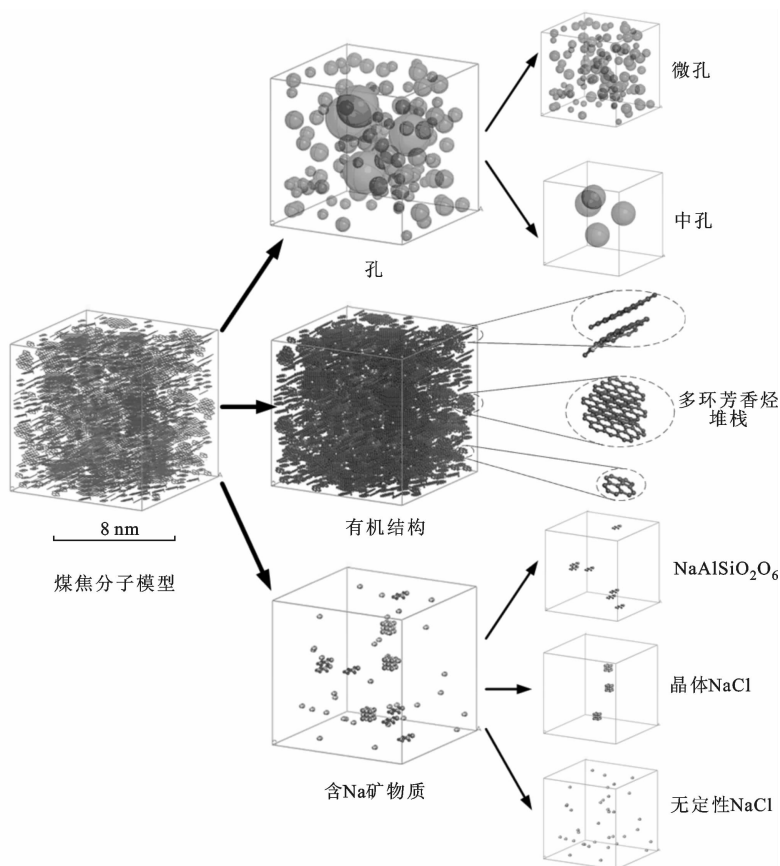


图 7 煤焦 3D 大分子模型的物理化学结构示意图

3 结 论

本文以 HRTEM 图像数据作为高碱金属煤焦大分子 3D 模型的基本微观结构信息来源,提出了一种耦合堆垛和孔径分布的高碱金属煤焦大分子 3D 建模方法。基于 Perl 语言开发了相应的建模自编程序 Fringe3D 和 Vol3D,实现了建模具有特定孔径分布和不同赋存形态碱金属 Na 分布的煤焦大分子 3D 模型,本文提出的建模方法不仅能够包含煤焦的化学结构模型(有机多环芳香烃结构、有机官能团和碱金属化合物等),而且能够耦合煤焦的物理结构模型(堆垛结构和孔径分布)。本文提出的煤焦大分子 3D 建模方法具有建模快速、可控性强和方便耦合复杂结构特征等优势。对于高碱金属煤焦大分子建模,本文考虑了不同碱金属钠赋存形态的含量分布与空间分布,利用构建的具有特定碱金属分布的煤焦大分子 3D 模型和分子反应动力学模拟,能够提供更多关于热反应过程中碱金属赋存形态迁移影响规律和微观反应机理的信息。

参考文献:

- [1] SONG G, SONG W, QI X, et al. Transformation characteristics of sodium of Zhundong coal combustion/gasification in circulating fluidized bed [J]. *Energy Fuels*, 2016, 30(4): 3473-3478.
- [2] LI J, ZHU M, ZHANG Z, et al. Characterisation of ash deposits on a probe at different temperatures during combustion of a Zhundong lignite in a drop tube furnace [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 144: 155-163.
- [3] ZHOU B, ZHOU H, WANG J, et al. Effect of temperature on the sintering behavior of Zhundong coal ash in oxy-fuel combustion atmosphere [J]. *Fuel*, 2015, 150: 526-537.
- [4] LI X, BAI Z, BAI J, et al. Transformations and roles of sodium species with different occurrence modes in direct liquefaction of Zhundong coal from Xinjiang, northwestern China [J]. *Energy Fuels*, 2015, 29(9): 5633-5639.
- [5] 陈川, 张守玉, 刘大海, 等. 新疆高钠煤中钠的赋存形态及其对燃烧过程的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(7): 832-838.
CHEN Chuan, ZHANG Shouyu, LIU Dahai, et al. Existence form of sodium in high sodium coals from Xinjiang and its effect on combustion process [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41

(7): 832-838.

- [6] 张守玉, 陈川, 施大钟, 等. 高钠煤燃烧利用现状 [J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(5): 1-12, 17.
ZHANG Shouyu, CHEN Chuan, SHI Dazhong, et al. Situation of combustion utilization of high sodium coal [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2013, 33(5): 1-12, 17.
- [7] ZHANG K, LI Y, WANG Z, et al. Pyrolysis behavior of a typical Chinese sub-bituminous Zhundong coal from moderate to high temperatures [J]. *Fuel*, 2016, 185: 701-708.
- [8] YAO Y, JIN J, LIU D, et al. Evaluation of vermiculite in reducing ash deposition during the combustion of high-calcium and high-sodium Zhundong coal in a drop-tube furnace [J]. *Energy Fuels*, 2016, 30(4): 3488-3494.
- [9] LI G, LI S, HUANG Q, et al. Fine particulate formation and ash deposition during pulverized coal combustion of high-sodium lignite in a down-fired furnace [J]. *Fuel*, 2015, 143: 430-437.
- [10] 刘家利, 苏国庆, 张小宏, 等. 高碱金属煤灰沾污特性评价方法 [J]. *热力发电*, 2016, 45(1): 9-13, 31.
LIU Jiali, SU Guoqing, ZHANG Xiaohong, et al. Evaluation method for ash fouling characteristics of coals with high alkali content [J]. *Thermal Power Generation*, 2016, 45(1): 9-13, 31.
- [11] 杨燕梅, 杨欣华, 刘青, 等. 灰化温度对准东煤灰组分分析的影响 [J]. *煤炭学报*, 2016, 41(10): 2441-2447.
YANG Yanmei, YANG Xinhua, LIU Qing, et al. Effect of ashing temperature on analysis of Zhundong coal ash [J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(10): 2441-2447.
- [12] 张翔, 乌晓江, 陈楠. 新疆高碱煤沾污结渣特性中试试验研究 [J]. *锅炉技术*, 2016, 47(4): 44-47.
ZHANG Xiang, WU Xiaojiang, CHEN Nan, et al. Experimental study on Xinjiang high-alkali ash deposition and slagging behavior in a 3 MWth pilot-scale test facility [J]. *Boiler Technology*, 2016, 47(4): 44-47.
- [13] 周文台, 何翔, 魏增涛, 等. 炉内燃烧温度对准东煤灰熔融特性影响的实验研究 [J]. *动力工程学报*, 2016, 36(12): 945-950.
ZHOU Wentai, HE Xiang, WEI Zengtao, et al. Effects of combustion temperature on the ash melting properties of Zhundong coal [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2016, 36(12): 945-950.

- [14] 付子文, 王长安, 翁青松, 等. 水洗对准东煤煤质特性影响的实验研究 [J]. 西安交通大学学报, 2014, 48(3): 54-60.
- FU Zhiwen, WANG Changan, WENG Qingshong, et al. Experimental investigation for effect of water washing on Zhundong coal properties [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2014, 48(3): 54-60.
- [15] 刘大海, 张守玉, 涂圣康, 等. 五彩湾煤中钠在热解过程中的形态变迁 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(10): 1190-1196.
- LIU Dahai, ZHANG Shouyu, TU Shengkang, et al. Transformation of sodium during Wucuiwan coal pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(10): 1190-1196.
- [16] 刘敬, 王智化, 项飞鹏, 等. 准东煤中碱金属的赋存形式及其在燃烧过程中的迁移规律实验研究 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(3): 316-322.
- LIU Jing, WANG Zhihua, XIANG Feipeng, et al. Models of occurrence and transformation of alkali metals in Zhundong coal during combustion [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(3): 316-322.
- [17] 王智化, 李谦, 刘敬, 等. 准东煤中碱金属的赋存形态及其在热解过程中的迁移规律 [J]. 中国电机工程学报, 2014(1): 130-135.
- WANG Zhihua, LI Qian, LIU Jing, et al. Occurrence of alkali metals in Zhundong coal and its migration during pyrolysis process [J]. Proceedings of the CSEE, 2014(1): 130-135.
- [18] WANG C, JIN X, WANG Y, et al. Release and transformation of sodium during pyrolysis of Zhundong coals [J]. Energy Fuels, 2015, 29(1): 78-85.
- [19] LI G, WANG C, YAN Y, et al. Release and transformation of sodium during combustion of Zhundong coals [J]. Journal of the Energy Institute, 2016, 89(1): 48-56.
- [20] MATHEWS J P, VAN DUIN A, CHAFFEE A. The utility of coal molecular models [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(4): 718-728.
- [21] FERNANDEZ-ALOS V, WATSON J K, VANDER WAL R, et al. Soot and char molecular representations generated directly from HRTEM lattice fringe images using Fringe3D [J]. Combustion and Flame, 2011, 158(9): 1807-1813.
- [22] VANDER WAL R L, TOMASEK A J, STREET K, et al. Carbon nanostructure examined by lattice fringe analysis of high-resolution transmission electron microscopy images [J]. Applied Spectroscopy, 2004, 58(2): 230-237.
- [23] SHARMA A, KYOTANI T, TOMITA A. Direct observation of raw coals in lattice fringe mode using high-resolution transmission electron microscopy [J]. Energy Fuels, 2000, 14(6): 1219-1225.
- [24] ROUZAUD J N, CLINARD C. Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization [J]. Fuel Processing Technology, 2002, 77: 229-235.
- [25] SHIM H S, HURT R H, YANG N Y C. A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons [J]. Carbon, 2000, 38(1): 29-45.
- [26] LEYSSALE J M, DA COSTA J P, GERMAIN C, et al. Structural features of pyrocarbon atomistic models constructed from transmission electron microscopy images [J]. Carbon, 2012, 50(12): 4388-4400.
- [27] LEYSSALE J M, DA COSTA J P, GERMAIN C, et al. An image-guided atomistic reconstruction of pyrolytic carbons [J]. Applied Physics Letter, 2009, 95(23): 231912.
- [28] SHARMA A, KYOTANI T, TOMITA A. A new quantitative approach for microstructural analysis of coal char using HRTEM images [J]. Fuel, 1999, 78(10): 1203-1212.
- [29] WANG C, WATSON J K, LOUW E, et al. Construction strategy for atomistic models of coal chars capturing stacking diversity and pore size distribution [J]. Energy Fuels, 2015, 29(8): 4814-4826.
- [30] 张双全. 煤及煤化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 43-44.
- [31] SHARMA A, KYOTANI T, TOMITA A. Quantitative evaluation of structural transformations in raw coals on heat-treatment using HRTEM technique [J]. Fuel, 2001, 80(10): 1467-1473.
- [32] FERNANDEZ-ALOS V. Improved molecular model generation for soot, chars, and coals: high-resolution transmission electron microscopy lattice fringes reproduction with Fringe3D [D]. University Park, PA, USA: The Pennsylvania State University, 2010.
- [33] LOUW E. Structure and combustion reactivity of inertinite-rich and vitrinite-rich South African coal chars: quantification of the structural factors contributing to reactivity differences [D]. University Park, PA, USA: The Pennsylvania State University, 2012.

(编辑 荆树蓉)