

残炭对准东高碱煤熔渣微观结构特性的影响

赵勇纲¹, 陈源茂², 马国伟^{2,3}, 邬万竹¹, 王虎¹, 王长安², 车得福²

(1. 国源电力(神东电力)有限公司技术支持中心, 西安 710076;

2. 西安交通大学绿色氢电全国重点实验室, 西安 710049;

3. 国家能源集团科学技术研究院有限公司, 南京 210046)

摘要: 采用分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟方法, 探讨了残炭含量变化对准东煤熔渣微观结构特性的影响。结果表明, 残炭中的碳原子在高温下易聚集形成类石墨结构, 通过限制原子迁移增强熔渣短程有序性, 这种微观结构演变与熔渣宏观黏度变化直接相关。残炭主要影响[SiO₄]与[AlO₄]之间以及[AlO₄]与[AlO₄]之间桥氧的形成, 进而调控熔渣网络的连接强度。随残炭含量增加, 熔渣网络聚合度呈先升后降趋势, Al 和 Si 复杂结构单元比例下降, 且 Al 微元结构受影响更显著, 表明残炭对高温结构稳定性具有差异化调控作用。此外, 残炭含量增加促进碳原子相互结合形成复杂团簇结构, 导致熔渣微元单元进一步解聚, 高残炭含量熔渣体系的黏度主要受到残炭复杂结构的影响。

关键词: 分子动力学; 熔渣; 准东煤; 微观结构; 积灰结渣

中图分类号: TK16

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2026)01-0067-11

Influences of Residual Carbon on the Microstructural Properties of Ash Slag of Zhundong High-Alkali Coal

Zhao Yonggang¹, Chen Yuanmao², Ma Guowei^{2,3}, Wu Wanzhu¹,

Wang Hu¹, Wang Chang'an², Che Defu²

(1. CHN Energy Guoyuan Electric Power Co., Ltd., Xi'an 710046, China;

2. State Key Laboratory of Multiphase Flow Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. National Energy Group Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210046, China)

Abstract: This study uses molecular dynamics (MD) simulation to explore how changes in residual carbon content affect the microstructural characteristics of Zhundong coal slag. Results show that carbon atoms in residual carbon easily aggregate to form graphite-like structures at high temperatures. This aggregation restricts atomic migration and enhances the short-range order of the slag. Such microstructural evolution is directly related to changes in the macroscopic viscosity of the slag. Residual carbon mainly influences the formation of bridging oxygen between [SiO₄] and [AlO₄] tetrahedrons, as well as between [AlO₄] units. This influence regulates the connectivity strength of the slag network. As residual carbon content increases, the degree of network polymerization in the slag first rises and then falls. The proportion of complex structural units of Al and Si decreases, with Al microstructural units being more significantly affected. This indicates that residual carbon differentially regulates the high-temperature structural stability of the slag. Additionally, higher residual carbon content promotes carbon atoms to form complex cluster structures. This process causes the further depolymerization of slag micro-units. In

收稿日期: 2025-05-14.

基金项目: 国家能源集团科技创新项目(GJNY-24-38).

作者简介: 赵勇纲(1969—), 男, 博士, 正高级工程师, 11170126@ceic.com.

通信作者: 王长安, 男, 博士, 教授, changanwang@mail.xjtu.edu.cn.

slag systems with high residual carbon content, viscosity is primarily influenced by the complex structures of residual carbon.

Keywords: molecular dynamics; slag; Zhundong coal; microstructure; ash deposition and slagging

随着电站锅炉深度调峰^[1]与空气深度分级燃烧技术^[2]的快速发展,局部不完全燃烧引发的残炭生成问题日益凸显.研究表明,深度调峰负荷波动导致的炉内氧浓度分布不均,以及空气分级燃烧初期缺氧环境,均会显著增加残炭生成量.这些残炭在高温条件下与灰渣相互作用,直接影响熔渣的流动特性^[3-4],对纯烧准东煤的液态排渣锅炉而言,可能加剧结渣、沾污等安全隐患^[5-8].因此,揭示残炭对熔渣流动性的微观影响机制,对保障锅炉安全运行具有重要工程意义.

关于准东煤灰渣的高温熔融和流动特性已经有大量研究^[9-11],这些研究主要关注灰渣成分的变化对熔融流动特性的影响,但在燃烧条件下,现有的研究大多忽略残炭的存在,并没有将残炭作为组分之一进行探讨.而在煤气化领域对于残炭的研究已有很多.Kong 等^[12]指出,残炭在气化渣中通过与矿物发生炭热反应,增加了高温下固相含量,导致渣的黏度和 T_{CV} 增加,但煤炭残炭与灰渣的相互作用仍不明确.Zhao 等^[13]通过采用添加石墨的含铁合成灰为研究对象,探讨了残炭对含铁煤灰流动特性的影响,重点分析了其对灰熔融温度和黏度的作用.尽管上述研究对残炭的影响进行了讨论,但由于气化和燃烧气氛条件的不同,导致熔渣熔融特性的影响机制存在差异.此外,这些研究主要基于宏观实验,限于现有实验技术的限制,未能深入揭示残炭对灰渣的微观作用机制.

熔融煤渣属于硅酸盐类熔体,其熔融流动特性受成分和熔体微观结构的影响.分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟是研究原子尺度结构并将其与宏观尺度性质联系起来的有效方法,近年来被广泛用于熔渣的结构分析研究^[14-15].通过分子动力学模拟,研究者能够获取熔体结构数据,并进一步探讨熔渣黏度、电导率等宏观性质与微观结构之间的关系.煤灰的化学成分对其黏温特性和高温下熔渣的结构具有重要影响^[16].在硅铝酸盐体系中, $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 是构成熔渣的基本结构单元.它们通过共享氧原子相互连接,形成一个三维的网络结构.该网络中的碱性阳离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等)分布其中,起到破坏网络结构和电荷补偿的作用.这种网络的破坏会导致熔体的解聚,进而降低熔体的聚合度,从而

影响其流动性和黏度特性^[12]. Xuan 等^[17]研究发现随着铝含量的增加,熔体中的键长和四面体中心角无显著变化,但 Al—Al—O 和 Si—Al—O 键角逐渐减小,网络中的桥氧和三配位氧含量增加,同时出现了较多的五配位铝.冯光鹏等^[18]研究表明,随着 CaO 含量的增加,桥氧数量减少,导致熔渣网络结构解聚,从而降低了熔体的聚合度并减少了高聚合度单元 Q^4 的比例.此外, FeO 作为网络修饰剂,在高温下容易提供 O^{2-} 离子,破坏桥氧,进而降低熔渣黏度^[19].因此,分子动力学模拟为熔渣特性的研究提供了重要的理论支持,尤其在解析熔渣结构演变及其对流动性等物理化学性质影响方面具有显著价值.与传统的宏观实验方法相比,MD 模拟能够在原子和分子尺度上揭示熔渣的微观结构变化及其与残炭的相互作用,提供更为深入的预测和阐释.

残炭对熔渣熔融流动特性已有宏观实验研究,进一步利用 MD 模拟技术从微观角度研究残炭对熔渣微观结构的影响,对于揭示残炭对熔渣熔融流动特性的影响机制具有重要意义.本文通过 MD 模拟研究残炭对 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-CaO-MgO-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)}$ 六元煤灰熔渣微观结构特性的影响,探讨了熔渣黏度随残炭含量变化的规律,并深入分析高温下熔渣微观结构的演变过程及其影响机制.研究结果为深入理解准东煤熔渣流动性质及其调控提供了理论支持.

1 模拟工况及条件设置

1.1 模型构建

分子动力学模拟所用的熔渣模型是碳与 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)}$ 六元煤灰构成的无定形周期性结构模型,为了保证模型的准确性以及计算量的合理性,设置体系的总原子数为 4 000 个左右.准东高碱煤熔渣与其他熔渣的主要区别在于其元素组成.为确保模型的代表性,本研究采用新疆准东地区典型煤种灰分组成的统计平均值^[9],构建了六元灰熔渣模型,以下统一称该模型为熔渣(slag).基于该模型,本研究进一步构建了不同残炭含量(质量分数)的熔渣体系,其具体原子组成如表 1 所示.熔渣模型的初始密度通过式(1)^[20]计算.

$$\rho \approx 2.46 + 0.018 \omega \quad (1)$$

式中： ω 是铁氧化物的质量分数。计算所得熔渣密度为 2.63 g/cm^3 ，该密度作为模拟体系的初始密度参数，可有效避免因密度设置不当导致的模拟初期计算失稳问题。本研究采用的无定形模型构建方法及后续模拟流程是研究熔渣的通用手段，具有良好的普适性和可重复性。

表 1 不同残炭质量分数熔渣模型的原原子数

Tab.1 The number of atoms in slag models with different residual carbon contents

质量 分数/%	原子个数								
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	C	O
0	437	253	110	550	166	17	212	0	2 250
2	421	243	106	529	159	16	205	152	2 164
5	397	229	100	499	150	15	192	370	2 040
10	360	208	90	453	136	14	174	708	1 850
13	339	196	86	427	129	14	166	898	1 746
15	326	188	82	410	123	13	159	1 019	1 676

模拟采用带有库伦作用项的特殊形式的 Buckingham 势描述熔渣中除碳原子外其他原子间的相互作用，如式 (2) 所示，该势函数广泛应用在硅酸盐熔体相关研究^[21-22]。碳原子与其他原子的相互作用采用标准 Lennard-Jones 势 (L-J 势) 进行描述，如式 (3) 所示。各种元素电荷设置如表 2 中所示，两种势的参数分别如表 3 和表 4 中所示。

$$E = \frac{z_i z_j}{r} + Ae^{r/\rho} - \frac{C}{r^6} \quad (2)$$

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

表 2 元素电荷设置^[23]Tab.2 Element charge settings^[23]

元素	电荷/e
Al	1.417 5
C	0
Ca	0.945
Fe	1.417 5
K	0.472 5
Mg	0.945
Na	0.472 5
O	-0.945
Si	1.89

表 3 Buckingham 势函数参数^[24]Tab.3 Buckingham potential function parameters^[24]

键	$A/(\text{kJ/mol})$	ρ/nm	$C/(10^6 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{nm}^6))$
Al—O	2 753 544.4	0.017 2	3 336.260 1
Ca—O	15 019 677.2	0.017 8	4 077.449 8
Fe—O	773 840.0	0.019 0	0
K—O	220 447.4	0.029 0	0
Mg—O	3 150 507.2	0.017 8	2 632.220 1
Na—O	11 607 587.5	0.017 0	0
O—O	870 569.9	0.026 5	8 210.171 2
Si—O	4 853 816.6	0.016 1	4 467.068 5

表 4 L-J 势函数参数^[25]Tab.4 L-J potential function parameters^[25]

键	$\epsilon /(\text{kJ/mol})$	σ/nm
C—Al	0.963 458	0.370 828 5
C—Ca	0.661 415	0.322 322 6
C—Fe	0.154 582	0.298 339 5
C—K	0.253 642	0.341 343 4
C—Mg	0.451 696	0.303 871 8
C—Na	0.234 827	0.301 954 7
C—O	0.332 197	0.327 076 4
C—Si	0.859 607	0.362 323 6

1.2 模拟流程

分子动力学模拟过程中温度调控策略如图 1 所示，整个模拟采用周期性边界条件，长程作用力采用 PPPM 求和方法计算。初始模型首先在温度 $3\ 000 \text{ K}$ 、NVT 系综条件下弛豫 20 ps ，然后模型转为 NPT 系综并在 50 ps 内降温至 $1\ 773 \text{ K}$ ，接着在 $1\ 773 \text{ K}$ 温度下弛豫 20 ps 使体系达到平衡，最后将体系转至 NVT 系综并进行 30 ps 的弛豫。模拟时间步长为 1 fs ，数据每 100 步保存一次，采用最后 10 ps 输出的数据进行分析。所有模拟计算均使用 LAMMPS^[26]进行。

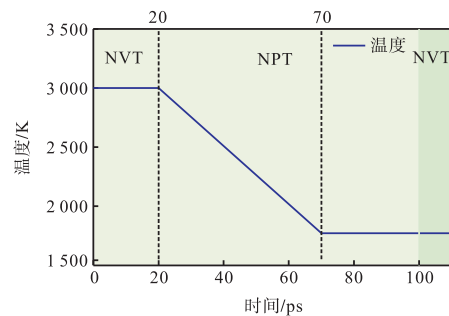


图 1 分子动力学模拟过程温度调控

Fig.1 Temperature control during the MD simulation process

1.3 分析方法

在分子动力学模拟结果分析中，涉及径向分布函数、配位数、均方位移等多种关键参数。本节系统阐述各参数的计算原理及具体获取方法^[16]，为后续微观结构与动力学行为分析提供方法学支撑。

1.3.1 径向分布函数与配位数

径向分布函数 $g(r)$ 描述距离参考粒子 r 处的局域粒子数密度与体系平均数密度的比值，反映粒子在空间中的分布均匀性。其计算公式为

$$g(r) = \frac{\Delta N(r)}{4\pi r^2 n \Delta r} \quad (4)$$

式中： n 为体系平均粒子数密度； r 为与参考原点之间的距离； $\Delta N(r)$ 为半径 r 至 $r+\Delta r$ 的球壳内的粒子数。

配位数 N_C 定义为以中心粒子周围第 1 配位壳层内

的近邻粒子数目,通过对 $g(r)$ 积分获取:

$$N_C = \int_0^{r_c} 4\pi r^2 n g(r) dr \quad (5)$$

式中 r_c 为截断半径,通常取 $g(r)$ 第 1 个极小值对应的距离,以区分近程有序结构与无序区域.

1.3.2 均方位移

均方位移 $D_{MS}(t)$ 用于表征粒子在时间间隔 t 内的位移平方平均值,反映粒子的扩散能力,计算公式为

$$D_{MS}(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle \quad (6)$$

式中: $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别为第 i 个粒子在时刻 t 和初始时刻的坐标. 通过统计所有粒子在不同时间步的位置坐标,计算位移平方并对时间和粒子求平均,最终得到均方位移曲线.

1.3.3 其他参数计算与可视化方法

本文中氧类型划分、微元结构单元 Q^n 定量分析及团簇结构特征解析,均按相关判断标准^[15]基于现有计算程序开展,黏度计算使用 LAMMPS 结合 Green-Kubo 方法进行计算^[27]. 此外,分子动力学模拟轨迹的可视化处理通过专业软件 VMD^[28]完成,确保微观结构演化过程的直观呈现.

2 结果与讨论

2.1 残炭对熔渣黏度的影响

掌握残炭对熔渣黏温特性的影响可有效预防锅炉结渣和积灰,降低运行风险. 使用 Green-Kubo 方法计算所得熔渣黏度随残炭含量变化如图 2 所示. 从图中可以看出,残炭质量分数由 0 增加到 10% 时,黏度略微减小,当残炭质量分数从 10% 增加到 15% 时,黏度急剧上升,特别是到 15% 时,黏度达到了 45 mPa·s. 熔渣黏度的急剧增加源自残炭含量的增加导致熔渣体系内发生某种变化,或形成了更复杂的体系结构,从而增加了流体的内摩擦力,显著提升了黏度. Kong 等^[29]通过向熔渣中添加石墨作为残炭,研究了残炭对熔渣黏度的影响. 实验结果表明,在 1650 °C 时,残炭含量为 9% 的熔渣的黏度显著高于其他 3 种残炭含量熔渣. 这一变化趋势与本研究的模拟结果基本一致,进一步验证了模拟的合理性和可靠性. 为更好理解残炭对熔渣黏度的影响机制,需结合微观结构变化进一步分析.

本研究中,分子动力学模拟的平衡状态通过以下严格标准判定:体系总能量波动幅度小于 1%;温度维持在目标值 ± 10 K 的稳定区间. 达到平衡后的结构特征反映了熔渣体系在高温条件下的稳定原子构

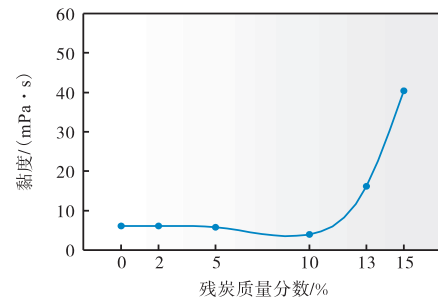


图 2 熔渣黏度随残炭含量变化曲线
Fig.2 The curve of slag viscosity as a function of residual carbon content

型分布. 通过对平衡体系的径向分布函数、配位数、团簇结构等结构参数的定量分析,为深入理解残炭-熔渣相互作用的微观机制提供了重要的结构信息依据. 不同残炭含量熔渣最终平衡结构如图 3 所示.

从图 3 可以观察到,随着残炭含量的增加,熔渣中碳原子之间的相互作用逐渐增强,形成了更加复杂的结构. 当残炭含量为 2% 时,碳原子之间的结构较为简单且分散,整体表现为较分散的单元形态,碳单元之间的相互作用较弱,熔渣的流动性较好,表现出较低的黏度. 然而,随着残炭含量增加到 5%,碳单元之间通过较强的相互吸引力开始结合,形成了更加复杂的团聚状结构. 这种结构的形成使得熔渣的微观结构变得更加紧密,从而使得熔渣的流动性有所降低. 随着残炭含量的进一步增加,碳原子之间的相互作用使碳的结构逐渐向更加紧密的网络状结构转变,熔渣的流动性也随之变差. 此外,随着残炭含量的不断提高,碳原子与无机矿物组分之间的相互作用将变得更为强烈,熔渣的微观结构会变得更加复杂,这对熔融特性、黏度、熔点等物理化学性质产生重要影响. 高残炭含量的熔渣在熔化过程中,残炭的骨架结构能够有效地束缚熔融相,导致熔渣流动温度的显著提高. Xuan 等^[30]的研究表明,残炭在熔渣中作为骨架结构存在,并且随着碳含量的增加,残炭与无机灰分发生反应. 当碳含量低于 6% 时,残炭与铁和硅等元素发生反应,形成具有高熔点的 Fe_xSi . 随着残炭含量增加,碳与硅反应生成 SiC ,从而导致液相减少,熔渣的流动温度大幅提高,尤其当残炭含量超过 14% 时,流动温度的提升更加显著. 这一结果与图 2 中黏度的变化趋势基本一致,进一步证明残炭对熔渣流动性和其他物理化学性能具有显著影响.

2.2 残炭对原子径向分布函数与均方位移的影响

熔体中的短程有序和中程有序可以用径向分布函数(RDF)来描述. 图 4 为不同残炭含量熔渣体系中的各原子对的 RDF 曲线,RDF 曲线第 1 峰值位置对

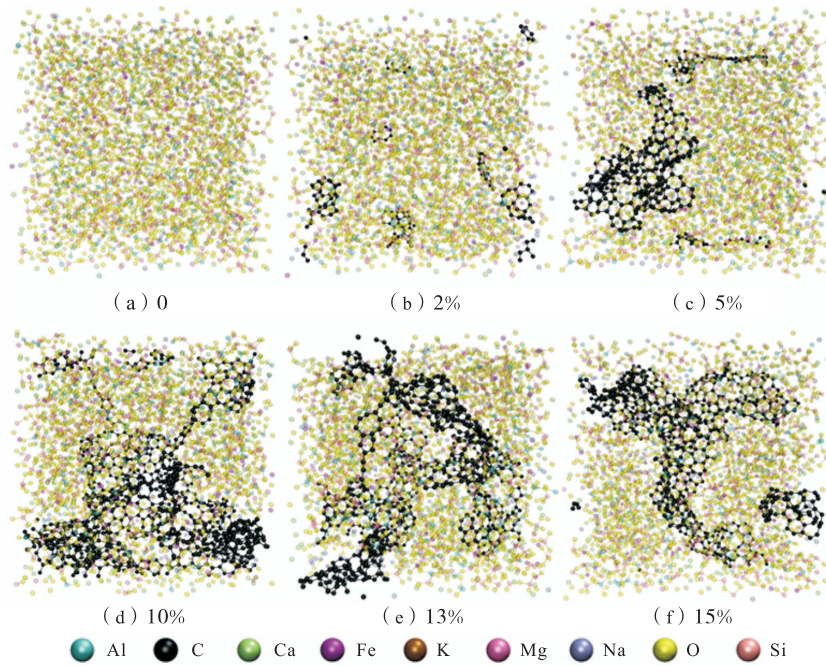


图3 不同残炭含量熔渣体系平衡结构

Fig.3 The equilibrium structure of slag systems with different residual carbon contents

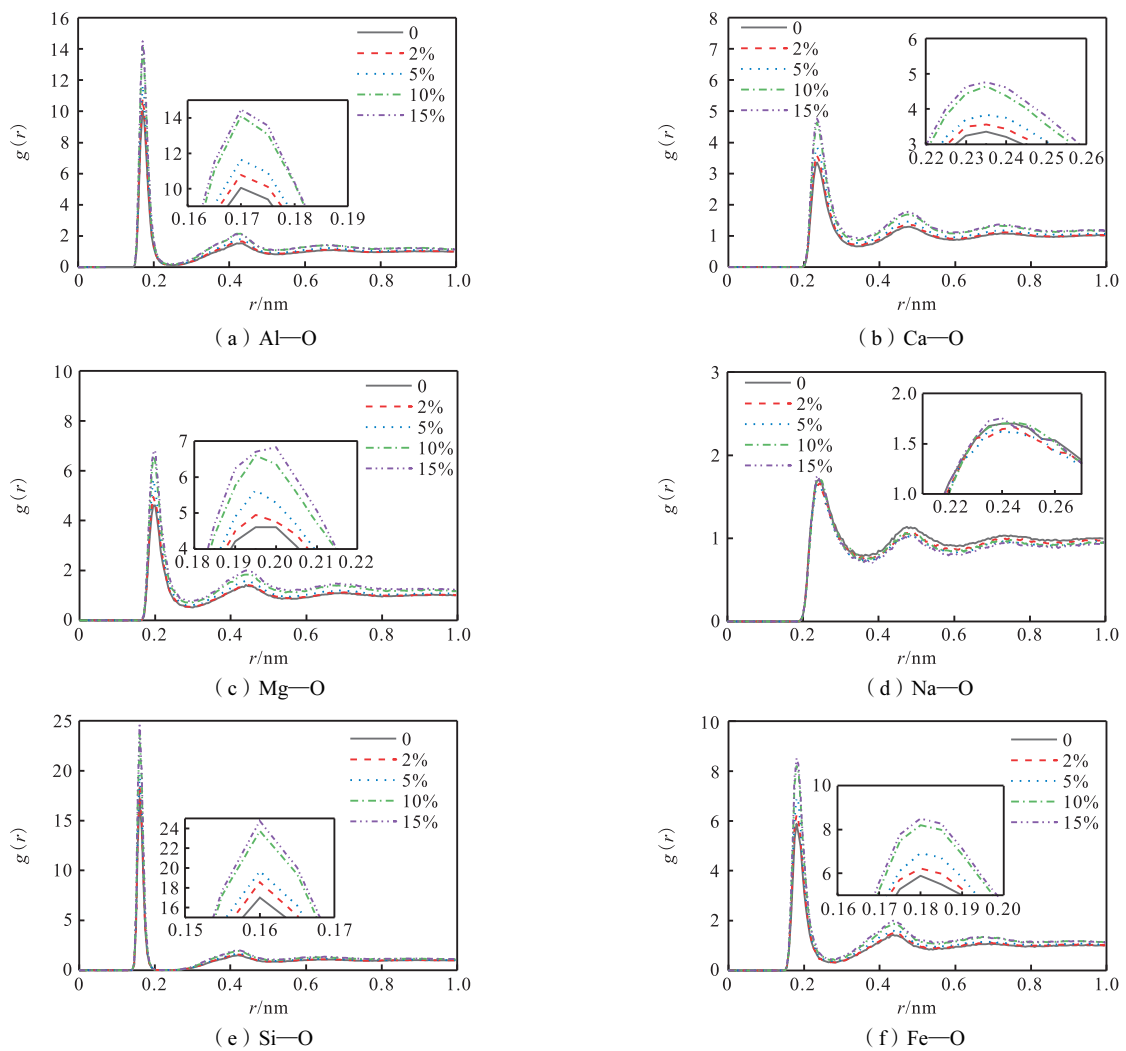


图4 不同残炭含量熔渣体系各原子对的径向分布函数对比

Fig.4 Comparison of radial distribution functions for atomic pairs in slag systems with different residual carbon contents

应了原子对之间的平均距离,当第 1 峰的峰形窄且尖锐则表明原子之间的键较为稳定. RDF 的第 1 个峰值位置反映了键长,从中可以观察到 Al—O、Ca—O、Mg—O、Na—O、Si—O、Fe—O 的键长分别约为 0.170 nm、0.235 nm、0.195 nm、0.240 nm、0.160 nm 和 0.180 nm. 这些测量结果与先前通过 X 射线衍射和中子衍射实验获得的数据,以及分子动力学模拟得出的数值相吻合^[31-32]. 在所有 RDF 曲线的第 1 峰中 Si—O 和 Al—O 对应的峰高且窄,说明 Si 和 Al 原子与 O 原子成键稳定. 根据以往的研究,可以进一步证明高温熔渣是由 Si、Al 和 O 组成的网状结构^[33]. 经过计算 Si—O 和 Al—O 的配位数基本接近 4,说明体系中的主要结构单元为[SiO₄]四面体和[AlO₄]四面体. 除 Na—O 原子对外,其余原子对 RDF 曲线第一峰的峰值均呈现随残炭含量增加而减小的变化规律,并且 Ca—O、Mg—O 和 Fe—O 峰型均有变宽的趋势,这表明熔渣体系中残炭含量的增加,除 Na 原子外的其他原子对的有序性得到了增强,但部分键的稳定性有所下降. 还可发现,不同原子对的 RDF 曲线除第 1 峰外还都明显存在着第 2 峰,说明体系中都有中程有序结构存在. 在熔渣体系中,碳原子会聚集形成团簇

微观结构,这导致熔渣体系中原子的运动受到阻碍,从而使熔渣的短程有序性增强. 对于 Na⁺,其 RDF 峰值很小,这显示在熔渣体系中 Na⁺对熔体网络结构修饰作用较弱^[34],分布相对其他阳离子更为均匀.

残炭所形成的复杂结构会影响熔渣中原子的移动进而影响熔渣性质,图 5 展示了残炭含量对熔渣体系中 Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺和 Si⁴⁺的均方位移(MSD)的影响. 从图 5(a)可以看出,随着残炭含量的增加,Na⁺的 MSD 曲线斜率减小,这表明残炭所形成的复杂结构对 Na⁺的扩散产生了阻碍作用. Ca²⁺的 MSD 曲线斜率先增大后减小,随后基本趋于平稳,说明在残炭含量较低时,所形成的分散结构单元影响了 Ca²⁺对网络的修饰作用;而当残炭含量增加,残炭的分散结构单元相互结合形成更复杂的结构后,反而限制了 Ca²⁺的运动. Al³⁺和 Si⁴⁺的 MSD 曲线斜率明显小于 Na⁺和 Ca²⁺,这是因为 Al³⁺和 Si⁴⁺通常以四面体结构单元存在,并作为熔渣体系的主要结构组成. Si⁴⁺的 MSD 曲线随着碳含量的变化较小,但 Al³⁺的 MSD 曲线在残炭含量为 2% 时出现明显增大,表明此时残炭破坏了 Al³⁺形成的复杂结构,增强了 Al³⁺的扩散能力.

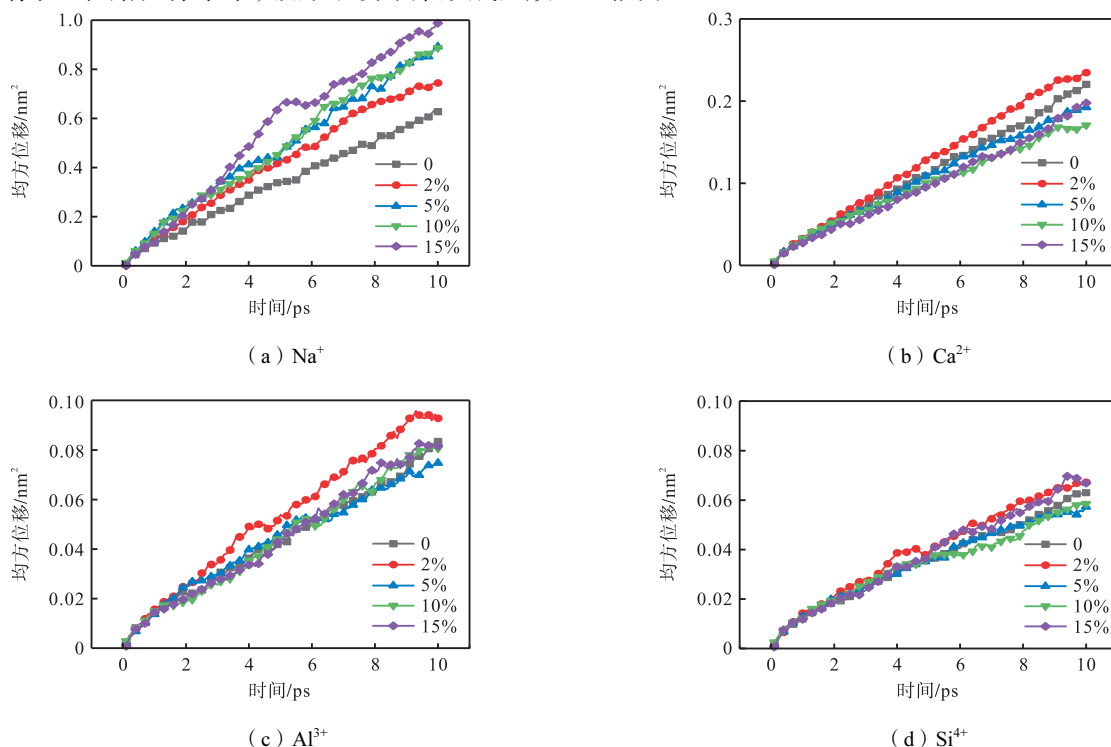


图 5 不同残炭含量熔渣中原子的均方位移

Fig.5 MSD of atoms in slag with different residual carbon contents

2.3 残炭对熔渣内氧结构分布的影响

桥氧含量是表征硅铝酸盐网络结构完整度的重要指标,网络致密程度与其呈正比,即体系中桥氧含量越高,则网络结构越稳定. 不同残炭含量下熔渣体

系中桥氧分布如图 6 所示,其中图 6(a)为桥氧 O_b、非桥氧 O_{nb}、自由氧 O_f、三氧 O_t 的分布情况. 随着残炭含量增加,桥氧含量先降低不断降低,从具体数值上来看,熔渣的桥氧含量在 20% ~ 30% 范围内变化,

这表明在研究范围熔渣体系网络结构的聚合程度随残炭含量的增加不断减弱. 而非桥氧和自由氧含量均随着残炭含量的增加而增大. 当残炭含量增加, 体系中的碳原子增多并形成团簇状结构, 致使 $[AlO_4]$ 和 $[SiO_4]$ 四面体结构相互接触并结合的概率降低, 原本会形成桥氧结构的氧转为非桥氧, 同时导致四面体结构相连的非桥氧键断裂形成自由氧的概率增加, 故非桥氧的数量与自由氧的含量增加.

图 6(b) 为不同残炭含量熔渣体系中桥氧含量的变化, 体系中桥氧有 $Si-O-Si$ 、 $Si-O-Al$ 和 $Al-O-Al$ 等 3 种类型. 从图中可以看出不同残炭含量熔渣体系中 3 种桥氧的含量比例关系为: $Si-O-Si > Si-O-Al > Al-O-Al$. 这一现象的出现源于铝回避原则, 该原则认为在铝硅酸盐中, 从能量角度 $Al-O-Si$ 键更容易形成, 而 $Al-O-Al$ 键形成困难^[35]. 根据这一原则, $[AlO_4]$ 只能通过桥氧与 $[SiO_4]$ 四面体连接. 虽然这一假设仍存在争议, 但已有学者通过实验和计算研究证实在钙铝硅酸盐熔渣体系中确实存在 $Al-O-Al$ 键^[36]. 随着残炭含量由 0 增加到 2%, $Si-O-Al$ 的含量显著降低, $Si-O-Si$ 和 $Si-O-Al$ 的含量明显增大, 但 $Al-O-Al$ 的含量上升的幅度更大. 从整体上来看, $Si-O-Si$ 含量占比波动较小, 稳定性最强, 表明残炭主要影响 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 之间以及 $[AlO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 之间桥氧的形成.

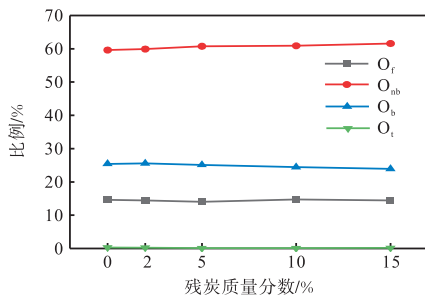
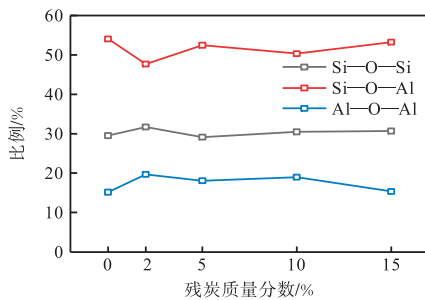
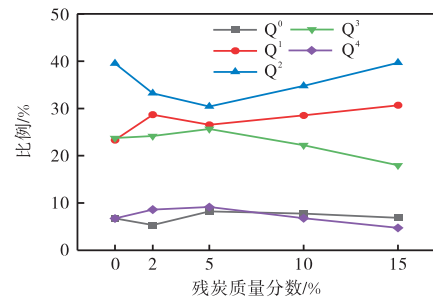
(a) O_b, O_{nb}, O_f, O_t (b) $Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O-Al$

图 6 不同残炭含量熔渣体系氧结构分布

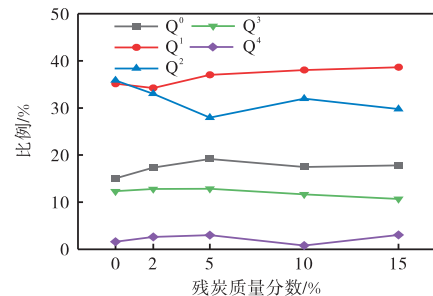
Fig.6 Oxygen structure distribution in slag systems with different residual carbon contents

2.4 残炭对熔渣内微元结构单元的影响

熔渣内微元结构单元常用“ Q^n ”来表示, Q^n 是 $Si(O-Si)_n(O-M)_{4-n}$ 单元的缩写 (n 是桥接氧的数量; M 为网络修饰阳离子)^[37], 它可以通过计算连接到四面体的 O_b 和 O_t 的数量来分析, 而 Q^n 的分布情况可以表征熔体的聚合度和复杂程度. 采用 MATLAB 程序基于微元结构单元定义计算得到的 Q^n 在不同残炭含量熔渣体系中的分布特征如图 7 所示. 随残炭含量增多, 体系中补偿 $[AlO_4]$ 的过剩电荷的碱金属阳离子数量减少, 使得用于平衡电荷的高配位 Al 和 Si 增加. 随着残炭含量增加, Al 结构单元中 Q^2 占比先减小然后增大, Q^3 、 Q^4 先增加后减少, 说明有部分 Al 复杂结构单元解聚形成简单结构. Si 的简单结构单元 Q^0 、 Q^1 占比小幅度增加, Q^2 占比呈明显减小的变化趋势, 复杂结构单元 Q^4 含量波动, 说明同样有部分 Si 复杂结构单元解聚. 从整体变化趋势来看, 残炭对 Al 结构单元影响更明显. 对比图 7(a) 和图 7(b), Al 结构单元中的 Q^4 浓度总是超过 Si 中的 Q^4 浓度, 这表明 Al 优先定位于更聚合的环境中, 作为网络中间体, 而 Si 更可能作为网络边界的终端^[38]. 高能 X 射线衍射在 CAS 玻璃和 ^{29}Si 核磁共振在含 Na 铝硅玻璃体中也报道了类似的结论^[39].



(a) Al



(b) Si

图 7 不同残炭含量熔渣体系 Q^n 分布Fig.7 Q^n distribution in slag systems with different residual carbon contents

2.5 残炭团簇结构的演变

上述分析表明, 残炭对熔渣微观结构具有显著影

响,然而,残炭结构的动态演变机制及其对熔渣性能的影响机制仍需进一步讨论.图 8 从原子尺度结构可视化展示了残炭微观结构的演变.青色区域代表 $[AlO_4]$ 四面体网络结构,粉色区域代表 $[SiO_4]$ 四面体网络结构,黑色圆球表示碳原子.该图直观展示了硅铝氧四面体网络的连接构型,以及残炭在熔渣体系中的分布特征及其对硅铝酸盐网络结构的局部影响.从图 8(a)的无碳体系结构构型可以看出, $[AlO_4]$ 和 $[SiO_4]$ 四面体网络呈现高度连续的空间分布特征,表明此时熔渣形成了均匀致密的玻璃态网络结构,这与其在高温下的良好流动性密切相关.当引入 2%残炭时,如图 8(b)所示,碳原子倾向于在熔渣基体中形成孤立的小团簇.值得注意的是,这些碳团簇周围出

现明显的 $[AlO_4]/[SiO_4]$ 四面体密度降低区,表明碳相与熔渣网络间存在显著的界面排斥效应.这种局部结构稀疏化可能导致熔渣黏度的异常变化,因为缺陷区域的离子迁移能垒会显著增加^[40],但由于此时碳含量低,形成的缺陷区域较小,并未造成明显影响.随着残炭含量提升至 10%(图 8(d)),碳团簇通过键合形成分支状骨架结构,其最大连续尺寸扩展至整个熔渣体系.在此过程中,碳骨架对熔渣网络产生双重效应:①骨架内部包裹区域的四面体结构减少,形成相分离界面;②骨架外围区域的 Q^3 结构比例下降,说明网络解聚程度加剧.整体来看碳含量的增加导致熔渣微观结构呈现不均匀的状态,这将直接影响熔渣的宏观性能,如高温流变行为突变.

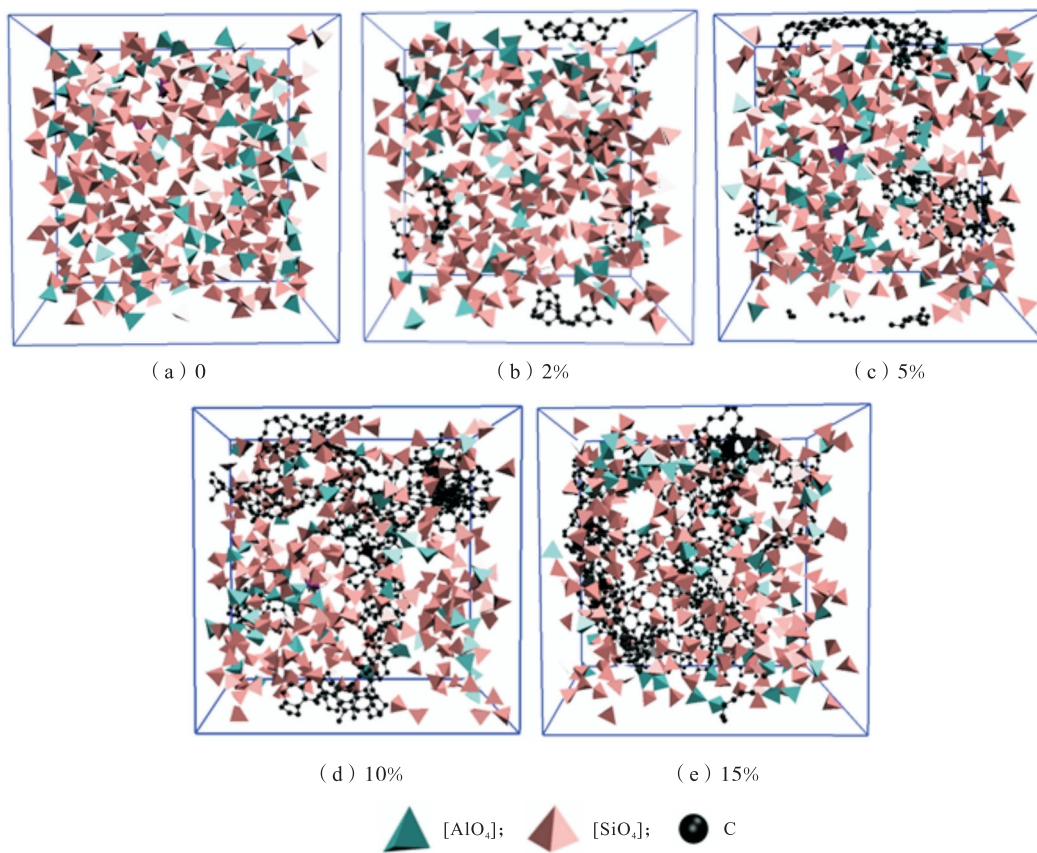


图 8 残炭对熔渣微观结构的影响

Fig.8 The influence of residual carbon on the microstructure of slag

通过分子动力学轨迹的团簇统计分析,得到不同残炭含量熔渣碳团簇尺寸分布,如图 9 中所示,并基于此分析残炭含量对熔渣体系中碳相聚集行为的调控机制.当残炭含量为 2%时,碳原子形成离散的团簇,其尺寸分布呈现典型的分散特征,最大团簇原子数不超过 50(平均尺寸 15 原子),这种分布特征表明,在低碳浓度条件下,碳原子的聚集过程受扩散限制,主要遵循随机碰撞的成核-生长机制^[41].随着残炭含量提升至 15%,团簇尺寸分布完全演化为两个

极端:超大团簇(>900 原子,占比约 15%)与微小团簇(<100 原子,占比约 75%)共存.从碳原子聚集的行为来看,熔渣中碳骨架的形成遵循典型两步式分级结合机制:首先,碳原子通过短程扩散在熔渣基体内随机成核,形成平均尺寸为 15 个原子的离散团簇,随后,这些初级团簇沿熔渣的硅氧网络间隙进行定向组装,最终形成跨越整个熔渣体系的连续碳骨架结构.这种分级组装模式加剧了体系微观不均匀性,最终形成图 3 中所示的平衡结构.

综上,当残炭含量较低时,熔渣黏度主要由熔渣自身微观结构决定,熔渣内 Si、Al 形成的复杂结构受残炭影响向简单结构转变,导致熔渣黏度下降.随着残炭含量的增加,碳原子相互结合形成复杂的团簇结构,这一方面导致熔渣内复杂微元结构单元进一步解

聚,另一方面熔渣体系黏度的主要影响因素由受熔渣基体结构影响变为受残炭复杂团簇结构的影响,残炭的团簇结构发挥骨架作用,导致熔渣体系黏度急剧上升.

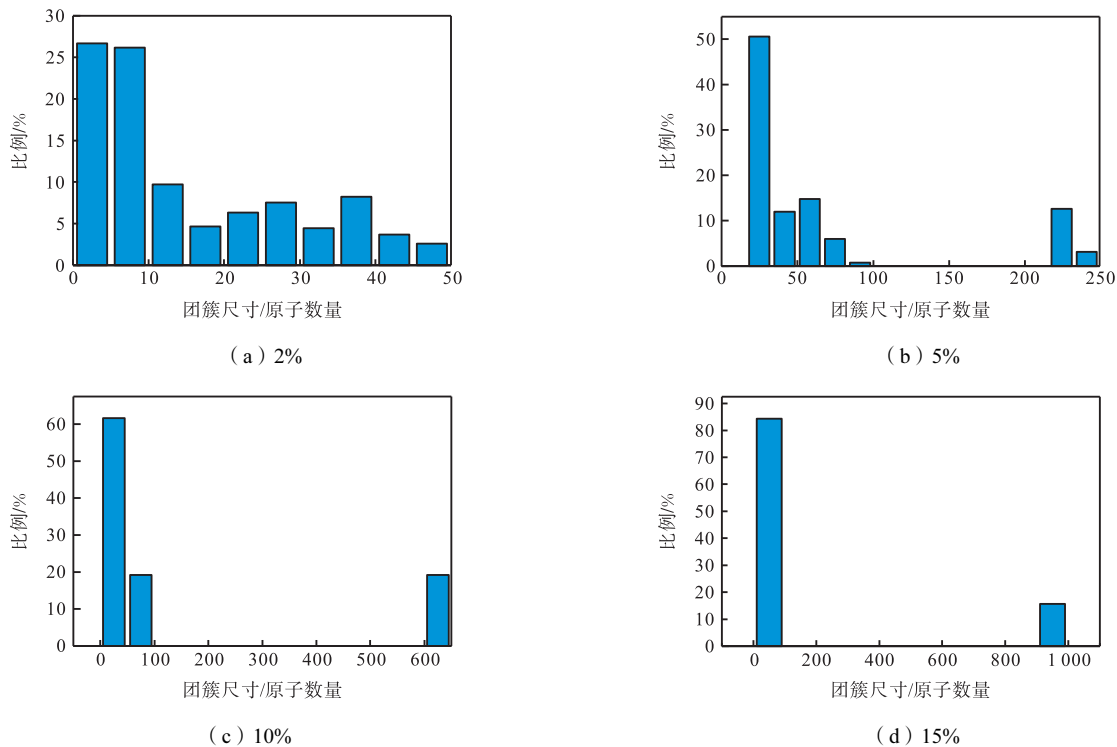


图9 不同残炭含量熔渣碳团簇尺寸分布

Fig.9 Size distribution of carbon clusters in slag with different residual carbon contents

3 结论

电站锅炉深度调峰与低 NO_x 燃烧技术引发的局部不完全燃烧问题导致残炭生成量增加,影响灰渣熔融流动特性,威胁准东煤锅炉的安全稳定运行.熔渣的微观结构决定其宏观特性,本文采用分子动力学模拟方法,研究残炭对熔渣体系微观结构特性的影响,得出以下结论:

(1)不同残炭含量的熔渣体系微观结构均呈现短程有序特征.残炭中的碳原子在高温下聚集形成类石墨层状结构,通过限制原子迁移增强体系短程有序性,直接导致熔渣高温黏度上升及流动性能劣化.

(2)不同残炭含量熔渣体系中桥氧的含量比例大小关系为 $\text{Si-O-Al} > \text{Si-O-Si} > \text{Al-O-Al}$. Si-O-Si 含量占比波动较小,稳定性最强,表明残炭主要影响 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 之间以及 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 之间桥氧的形成,导致高残炭含量熔渣体系硅铝氧网络的稳定性降低.

(3)在研究范围内熔渣体系网络结构的聚合程度随残炭含量的增加先增强后减弱,Al 和 Si 的复杂结

构单元所占比例降低,Al 微元结构单元受残炭的影响更为显著,反映残炭对高温结构稳定性的差异化调控.

(4)随着残炭含量的增加,碳原子相互结合形成复杂团簇结构,这导致熔渣中微元结构单元进一步解聚,同时使熔渣体系黏度大幅增加.

参考文献

- [1] 欧阳子区,王宏帅,吕清刚,等.煤粉锅炉发电机组深度调峰技术进展[J].中国电机工程学报,2023,43(22):8772-8790.
Ouyang Ziqu, Wang Hongshuai, Lü Qinggang, et al. Deep peak regulation technology of pulverized coal boiler generating units[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2023, 43(22): 8772-8790 (in Chinese).
- [2] 汪鑫,韦耿,王勇,等.煤粉掺氨空气分级燃烧排放特性及炉内过程烟气特性试验[J].洁净煤技术,2024,30(5):56-64.
Wang Xin, Wei Geng, Wang Yong, et al. Characteristics analysis of ammonia/coal co-firing with air staged combustion in one-dimensional self-sustained combus-

- tion experimental furnace[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(5): 56-64(in Chinese).
- [3] Chen Y, Wang C, Luo M, et al. Effects of residual carbon on slag flow characteristics of Zhundong high-alkali coal under oxy-fuel condition[J]. *Fuel*, 2025, 385: 134181.
- [4] Wang C, Chen Y, Luo M, et al. Experimental study on the effects of residual carbon on ash fusion characteristics of high-alkali Zhundong coal under deep oxygen-staged condition[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers(Part A)-Journal of Power and Energy*, 2024, 238(8): 1386-1398.
- [5] 李林宣, 任强强, 杨少波, 等. 高碱煤纯烧的灰化学问题及高效燃烧研究进展[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(10): 4088-4116.
Li Linxuan, Ren Qiangqiang, Yang Shaobo, et al. Ash chemistry and efficient combustion of high-alkali coal: A review[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(10): 4088-4116(in Chinese).
- [6] 卢啸风, 李建波, 刘卓, 等. 燃准东煤电站锅炉沾污结渣特性及防治措施研究进展[J]. *中国电机工程学报*, 2024, 44(18): 7247-7264.
Lu Xiaofeng, Li Jianbo, Liu Zhuo, et al. Research progress on fouling and slagging characteristics of Zhundong coal-fired boilers and countermeasures[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2024, 44(18): 7247-7264(in Chinese).
- [7] 周广钦, 张喜来, 姚伟, 等. 准东高钠煤在液态排渣旋风炉上燃烧及沾污特性试验[J]. *热力发电*, 2018, 47(11): 40-45.
Zhou Guangqin, Zhang Xilai, Yao Wei, et al. Experimental study on combustion and fouling characteristics of Zhundong high-sodium coal in a cyclone slag-tap furnace[J]. *Thermal Power Generation*, 2018, 47(11): 40-45(in Chinese).
- [8] 伍其威, 胡世豪, 刘婧雯, 等. 准东煤在液态排渣锅炉中的结渣特性和元素迁移规律[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(6): 27-35.
Wu Qiwei, Hu Shihao, Liu Jingwen, et al. Slagging characteristics and elemental migration of Zhundong coal in slag-tap boilers[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(6): 27-35(in Chinese).
- [9] Wang C, Sun R, Tang G, et al. Effects of ash compositions in Zhundong coal on its ash fusion behavior and crystal phase transformation[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2021, 16(4): e2639.
- [10] 吕俊复, 史航, 吴玉新, 等. 燃用准东煤过程中碱/碱土金属迁移规律及锅炉结渣沾污研究进展[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(1): 377-385.
Lü Junfu, Shi Hang, Wu Yuxin, et al. Alkali and alkaline earth metals migration and boiler slagging during Zhundong coal combustion: A review[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(1): 377-385(in Chinese).
- [11] 唐诗, 傅培舫, 刘洋, 等. 准东煤及配煤的矿物相变及熔融机理[J]. *燃烧科学与技术*, 2019, 25(4): 324-330.
Tang Shi, Fu Peifang, Liu Yang, et al. Mineral phase transformation and melting mechanism of Zhundong coal and blended coal[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2019, 25(4): 324-330(in Chinese).
- [12] Kong L, Bai J, Li W. Viscosity-temperature property of coal ash slag at the condition of entrained flow gasification: A review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 215: 106751.
- [13] Zhao W, Zhang L, Song X, et al. Effect of residual carbon on the flow properties of iron-containing coal ash: Ash fusibility and viscosity-temperature characteristics[J]. *Fuel*, 2024, 374: 132467.
- [14] Wang S, Kadagala M R, Vinnett L, et al. Investigation on a novel mixed collector for carbon recovery from coal gasification fine slag: Experimental insight and macro molecular simulations[J]. *Powder Technology*, 2025, 451: 120473.
- [15] Xuan W, Wang H, Xia D. Deep structure analysis on coal slags with increasing silicon content and correlation with melt viscosity[J]. *Fuel*, 2019, 242: 362-367.
- [16] 罗茂芸, 王长安, 赵林, 等. 碱/碱土金属对准东煤灰熔渣微观结构特性的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2024, 30(4): 347-358.
Luo Maoyun, Wang Chang'an, Zhao Lin, et al. Effects of alkali and alkaline earth metals on ash slag microstructure of Zhundong coal[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2024, 30(4): 347-358(in Chinese).
- [17] Xuan W, Wang H, Xia D. Depolymerization mechanism of CaO on network structure of synthetic coal slags[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 187: 21-27.
- [18] 冯光鹏, 冯妍卉, 冯黛丽, 等. CaO-Al₂O₃-SiO₂ 熔渣结构和热导率的分子动力学模拟[J]. *工程热物理学报*, 2021, 42(3): 718-723.
Feng Guangpeng, Feng Yanhui, Feng Daili, et al. Molecular dynamics simulation of structure and thermal conductivity of CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2021, 42(3): 718-723(in Chinese).
- [19] 代鑫, 白进, 李东涛, 等. Al₂O₃-SiO₂-CaO-FeO 四元体系煤灰结构及流动性关系的实验和理论研究[J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(6): 641-648.

- Dai Xin, Bai Jin, Li Dongtao, et al. Experimental and theoretical study on the relationship between structure and fluidity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ quaternary coal ash[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(6): 641-648(in Chinese).
- [20] Mills K C, Keene B J. Physical properties of BOS slags[J]. *International Materials Reviews*, 1987, 32(1): 1-120.
- [21] Wondraczek L, Bouchbinder E, Ehrlicher A, et al. Advancing the mechanical performance of glasses: Perspectives and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(14): 2109029.
- [22] Deng L, Du J. Development of boron oxide potentials for computer simulations of multicomponent oxide glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(5): 2482-2505.
- [23] Wang M, Anoop Krishnan N M, Wang B, et al. A new transferable interatomic potential for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 498: 294-304.
- [24] Guillot B, Sator N. A computer simulation study of natural silicate melts(Part I): Low pressure properties[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(5): 1249-1265.
- [25] Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(25): 10024-10035.
- [26] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. *Computer Physics Communications*, 2022, 271: 108171.
- [27] Hess B. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(1): 209-217.
- [28] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [29] Kong L, Bai J, Li W, et al. The internal and external factor on coal ash slag viscosity at high temperatures(Part 2): Effect of residual carbon on slag viscosity[J]. *Fuel*, 2015, 158: 976-982.
- [30] Xuan W, Gao J, Yan S, et al. Physicochemical transformation of gasification slags with different residue carbon contents during sintering/melting process[J]. *Fuel*, 2024, 368: 131540.
- [31] Li K, Bouhadja M, Khanna R, et al. Influence of SiO_2 reduction on the local structural order and fluidity of molten coke ash in the high temperature zone of a blast furnace: A molecular dynamics simulation investigation[J]. *Fuel*, 2016, 186: 561-570.
- [32] Cormier L, Neuville D R, Calas G. Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 274(1): 110-114.
- [33] Jiang C, Zhang H, Xiong Z, et al. Molecular dynamics investigations on the effect of Na_2O on the structure and properties of blast furnace slag under different basicity conditions[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 299: 112195.
- [34] Zhang X, Liu C, Jiang M. Effect of Na ions on melt structure and viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ by molecular dynamics simulations[J]. *ISIJ International*, 2021, 61(5): 1389-1395.
- [35] 吕学伟, 严志明, 庞正德, 等. Al_2O_3 对高炉渣物化性能和结构影响研究综述[J]. *钢铁*, 2020, 55(2): 1-10.
Lü Xuewei, Yan Zhiming, Pang Zhengde, et al. Review on the influence of Al_2O_3 on physicochemical properties and structure of blast furnace slag[J]. *Iron & Steel*, 2020, 55(2): 1-10(in Chinese).
- [36] Stebbins J F. Glass structure, melt structure, and dynamics: Some concepts for petrology[J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(3/4): 753-768.
- [37] Smith J V, Blackwell C S. Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs[J]. *Nature*, 1983, 303(5914): 223-225.
- [38] Zheng K, Zhang Z, Yang F, et al. Molecular dynamics study of the structural properties of calcium aluminosilicate slags with varying $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios[J]. *ISIJ International*, 2012, 52(3): 342-349.
- [39] Petkov V, Billinge S J L, Shastri S D, et al. Polyhedral units and network connectivity in calcium aluminosilicate glasses from high-energy X-ray diffraction[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(16): 3436-3439.
- [40] Liu Z, Qin L, Cao X, et al. Ion migration and defect effect of electrode materials in multivalent batteries[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 125: 100911.
- [41] Thanh N T K, Maclean N, Mahiddine S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(15): 7610-7630.