Molecular Dynamics Simulation on Desulfurization Characteristics in Coal Combustion

○学 村上 高広 (豊橋技科大院)

正 栗田 典之 (豊橋技科大)

正 成瀬 一郎 (豊橋技科大)

Takahiro MURAKAMI, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan
Noriyuki KURITA, Toyohashi University of Technology
Ichiro NARUSE, Toyohashi University of Technology

Limestone has been currently used as a desulfuriser to capture SO_x emitted from fluidized bed coal combustors. The limestone mainly consists of CaCO_3 , which is also contained in seashells. Considering this similarity, desulfurization characteristics of the seashells and limestone were compared in our previous study. From the results obtained, the desulfurization efficiency of seashell was over twice higher than that of limestone. The reason of high desulfurization efficiency of seashell is caused by high alkali content in the seashells. In the present study, molecular dynamics (MD) simulations will be useful to study that relationship theoretically. Therefore, we adopted MD simulations relating to CaO structure. In the simulation, two cases of CaO alone and CaO-NaCl or KCl systems were analyzed in order to elucidate change of the molecular structure for CaO due to the alkali addition.

Key Words : Coal Combustion, Desulfurization, Seashell, Alkali Metal Compounds, Molecular Dynamics

1. 緒言

流動層石炭燃焼場では、石炭から放出する SO_x を低減するために、一般的に石灰石を炉内に投入している。本研究では、これまでに、石灰石と同一成分の CaCO_3 からなり、産業廃棄物である貝殻を有効利用することを目的とし、脱硫特性を実験的に検討した。その結果、脱硫率は貝殻の方が石灰石よりも2倍以上高く、それは、貝殻中のアルカリ金属成分が起因していることを明らかにした¹⁾。そこで、本報では、その原因を理論的に解明することを目的として、CaO とそれに NaCl, KCl のアルカリ金属化合物を微量添加した場合の構造変化を分子動力学的に検討した。

2. 実験装置および方法

解析に使用した分子動力学計算ソフトは、WinMASPHYC Pro1.0 であり²⁾、このソフトは多種の原子に適用可能な河村らによるポテンシャル³⁾を備えているため、今回の解析対象である Ca、O、Na、K ならびに Cl を含む系についても解析可能である。Table 1 に分子動力学計算の条件を示す。まず、CaO 結晶を NaCl 型構造として配列させ、つぎに、Ca および O 原子が 1728 個からなる立方体セルをユニットセルとして3次元的に周期的に並べ結晶構造を作成する。シミュレーションは、原子数一定、圧力一定の条件で行い、温度を次のように変化させた。1) 常温で解析し結晶構造を得る。2) 急速昇温 (6900K) させ高温状態における CaO の構造変化を検討する。3) 常温まで急速冷却し、溶融した構造が結晶構造あるいはアモルファス構造のどちらに安定化するかを検討する。4) CaO 結晶中の 1 分子の CaO を NaCl や KCl などに置換した構造に対して同様の解析を行い、アルカリ金属化合物置換により、急速冷却後の構造がどのように変化するかを明らかにする。

分子動力学計算で用いる原子間ポテンシャルは、河村らが開発したポテンシャルを使用した³⁾。その関数型を Eq. (1) に示す。

Table1 Simulation conditions

Number of atoms	1728 (Ca + O)		
Temperature pattern [K]	298	6900	298
Simulation time [ps]	10	10	10
Pressure [MPa]	0.1		
Potential	Kawamura		
Charge of atoms	Ca=2.0, O=-2.0		
	Na, K=1.0, Cl=-1.0		

$$E = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8} \quad (1)$$

Eq. (1) で、第一項はクーロン相互作用、第二項は反発相互作用、第三項ならびに第四項は van der Waals 相互作用を示す。 Z_i, Z_j はそれぞれ原子 i, j の電荷、 r_{ij} は i 番目と j 番目の原子間距離、 A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} ならびに D_{ij} は原子 i と j に関するポテンシャルパラメータである³⁾。なお、このポテンシャルは、Ca と O の電荷をそれぞれ ± 2.0 、Na ならびに K と Cl の電荷をそれぞれ ± 1.0 として作成されているため、それぞれの値を各原子の電荷として採用した。また、河村のポテンシャルは、結晶構造を再現するように作成されているが、各物質の融点については考慮されていない。そのため、本解析で示す温度は、実際の温度とは異なってくる。

高温状態での CaO 構造を詳細に検討するため、二体相関関数ならびに各原子間距離の変化を解析し、Eq. (1) のポテンシャルから、NaCl あるいは KCl 添加により、Ca と O の原子間相互作用がどのように変化するかを検討した⁴⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 CaO および NaCl を微量添加した際の CaO の構造変化の二体相関関数による解析

CaO の構造は、急冷後、アモルファス化したのに対し、NaCl を微量添加した構造は、結晶化を保持した。6900K

でのCaOの構造を詳細に検討するために、CaOならびにそれにNaClを微量添加した構造に対し、二体相関関数を求めた。その結果をFig. 1(a)および(b)にそれぞれ示す。本図のCa-O間のスペクトルに注目すると、(a)のCaOでは、Caの最近接O原子間距離(2.30 Å)のピークは存在するものの、第2近接O原子間距離(4.00 Å)のピークは現れておらず、5 Å付近にブロードなピークが現れている。このピークは第2近接O原子間距離にあるべきO原子が熱振動によって移動していることを示しており、CaOの構造は結晶構造を呈しておらず、アモルファス化しているといえる。これに対し、(b)のNaClを微量添加したCaOでは、CaO結晶中のCaの第2および第3近接O原子間距離に相当するピークも現れており、CaOのみの系よりも結晶構造に近い構造になっている。以上の解析結果の比較より、急冷後の構造は、このような高温状態における構造の相違で支配されている可能性がある。

Fig. 1 Pair correlation functions of Ca-Ca, Ca-O and O-O for (a) CaO and (b) NaCl-doped CaO at 6900 K

3.2 NaClあるいはKClを微量添加した場合のCaO構造の比較

Fig. 2(a)に、6900KにおけるNaClを微量添加した場合のCaO構造の一部分、(b)に同時刻におけるKClを微量添加した場合のCaO構造の一部分をそれぞれ示す。本図より、両化合物を添加しても、ある程度結晶構造を維持している。これは、NaClあるいはKClに置換することにより、ポテンシャルエネルギーに変化が生じ、Ca原子周りの第2近接O原子がCa原子に近づき易くなる状態ができるからである。以上より、アルカリ金属化合物は微量であってもCaOの結晶構造を維持する機能を有しているといえる。

Fig. 2 Molecule positions for (a) NaCl-doped CaO and (b) KCl-doped CaO at 6900 K

4. 結言

- 1) CaO結晶構造がアモルファス化するような温度に対し、NaClが微量に存在すれば、その構造は結晶構造になりやすい。
- 2) 高温状態における構造の相違により、急冷後、結晶化するかアモルファス化するかが決まる。
- 3) NaClあるいはKClを置換することにより、ポテンシャルエネルギーに変化が生じ、Ca原子周りの第2近接O原子がCa原子に近づき易くなる状態ができる。

References

- 1) Murakami, T. *et al.*, *J. Inst. Energy. Jpn*, 79(11), (2000), pp.1070-1077
- 2) WinMASPHYC Pro 1.0 User's Guide, Fujitsu (2000)
- 3) Hirao, K. *et al.*, *Pasokon-ni-yoru-Zairyou-Sekkei*, p.44, Shoukabo, Japan (1994)
- 4) Murakami, T. *et al.*, *Proc. of the 6th SCEJ Symp. On Fluid.*, (2000), pp.139-146