



基于 Gaussian 和 LAMMPS 模拟的 氧化钙脱除氯化氢机理

吴 畏 王统伟 汪德成 金保昇

(东南大学能源与环境学院, 南京 210096)

(东南大学能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 南京 210096)

摘要: 为了揭示氧化钙在中高温阶段脱氯效率降低的机理, 采用 Gaussian 软件研究了氧化钙脱除氯化氢的可能反应路径, 并基于主要反应路径上的决速步分析了不同温度条件下的反应平衡常数及反应速率常数. 采用 LAMMPS 软件研究了 2 个氧化钙颗粒在不同温度下的微观结构变化. 结果表明: 氧化钙脱除氯化氢的主要反应路径是 $\text{CaO} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaClOH}$, $\text{CaClOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 反应平衡常数随温度升高而减小; 反应速率常数随温度升高而增加; 当温度在 298 ~ 700 K 之间时, 化学反应占主导地位, 因此脱氯效率随温度的升高而增加; 当温度在 700 ~ 900 K 之间时, 氧化钙开始烧结, 此时温度的升高可以克服烧结导致的传质阻力的增加, 因此脱氯效率仍然呈上升趋势; 当温度大于 900 K 时, 氧化钙完全烧结, 温度的升高已经无法弥补传质阻力的增加, 所以脱氯效率随着温度升高呈下降趋势.

关键词: Gaussian 模拟; LAMMPS 模拟; 氧化钙; 氯化氢; 机理

中图分类号: X701.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-0505(2020)01-0001-10

Mechanism of HCl removal by CaO based on Gaussian and LAMMPS simulation

Wu Wei Wang Tongwei Wang Decheng Jin Baosheng

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: To reveal the mechanism that the dechlorination efficiency of calcium oxide decreased at medium and high temperatures, the possible pathways of the reaction between the hydrogen chloride and the calcium oxide were studied by Gaussian software, and the reaction equilibrium constant and reaction rate constant at different temperatures were calculated based on the rate-determining step of the main reaction pathway. The microstructural changes of two calcium oxide particles at different temperatures were studied by LAMMPS software. The results show that the main pathway of the reaction between the hydrogen chloride and the calcium oxide is $\text{CaO} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaClOH}$, $\text{CaClOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; the equilibrium constant and the reaction rate constant decrease and increase with the increase of temperatures, respectively; the dechlorination efficiency increases with the increase of temperatures from 298 to 700 K because the chemical reaction is dominated; the calcium oxide begins to sinter in the temperature range of 700 to 900 K, while the dechlorination efficiency was still on the rise. The increasing dechlorination efficiency maybe attributed to the increase of temperatures thus avoiding the increase of the mass transfer resistance caused by sintering. Besides, the decreasing dechlorination efficiency above 900 K is due to the complete sinter of calcium oxide, and as a result, the increase of temperatures cannot unable to compensate the increase of the transfer resistance.

Key words: Gaussian simulation; LAMMPS simulation; calcium oxide; hydrogen chloride; mechanism

收稿日期: 2019-07-10. 作者简介: 吴畏(1991—), 男, 博士生; 金保昇(联系人), 男, 教授, 博士生导师, bsjin@seu.edu.cn.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1901200).

引用本文: 吴畏, 王统伟, 汪德成, 等. 基于 Gaussian 和 LAMMPS 模拟的氧化钙脱除氯化氢机理[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2020, 50(1): 1-10. DOI:10.3969/j.issn.1001-0505.2020.01.001.

生活垃圾中由于含有大量的塑料制品,所以在焚烧过程中会产生大量有毒有害的氯化氢气体,目前通常的做法是采用氧化钙来脱除氯化氢^[1-3]. 工程中常采用的方法有 3 种:①在垃圾焚烧的过程中往焚烧炉内喷洒氧化钙粉末,通常认为,当焚烧温度控制在 850 °C 以上、焚烧时间超过 2 s 时,有害物质基本上都会分解掉^[4]. ②在尾气排入大气前与脱硫脱硝等一起进行处理,通常安排在低温段(<100 °C),主要使用钙基吸附剂. 其原理是酸性气体与吸附剂中活性组分发生酸碱中和反应,生成稳定的金属化合物而被固定下来^[5-6]. ③在中高温时将烟气中的氯化氢脱除,以免当烟气的温度降到 200 ~ 400 °C 时,烟气中的氯化氢在某些过渡金属的催化作用下生成二噁英^[7-8]. 尾气中的二噁英脱除比较困难而且不可控,最好的方法是将生成二噁英的核心元素 Cl 提前脱除. 氧化钙脱除氯化氢的机理通常被认为是酸碱中和反应,但是对其反应中的具体细节目前还缺乏深入的理论研究,尤其是在脱除效率方面.

采用氧化钙低温脱除氯化氢,其依据是中和反应理论,并有大量试验效果得到验证,但目前还没从原子、电子层面进行分析. 焚烧炉中喷洒氧化钙粉末也是一种基于中和反应理论的经验做法,但还缺乏深入研究. 中高温阶段深度脱除氯化氢时,总体认为钙基吸附剂在中高温段对氯化氢的脱除有一定的效果,但是大量的试验结果表明当温度超过某个限值时,脱氯效率会大大降低. Daoudi 等^[9-10]通过研究发现当温度大于 650 °C 时,氯化氢的转化率会迅速减小;王蕊^[11]通过试验研究发现 600 °C 是反应的最佳温度;王婷等^[12]的研究结果也表明在 650 °C 时脱氯效率最大;刘金生等^[13]通过离子色谱试验,得出脱氯的最佳反应温度为 550 ~ 650 °C;Shemwell 等^[14]则认为在固定床反应器中,500 ~ 600 °C 之间的脱氯效果最好. 这与通常情况下化学反应速率随着温度的升高而升高的理论不符. 因此,通过量子化学计算对氧化钙脱除氯化氢的机理进行深入研究具有重要意义.

Gaussian 是一款基于量子化学的计算化学软件,它研究的对象是核外电子及其相互作用,可以计算过渡态能量和结构、化学键的生成和断裂、热力学性质、反应路径等,非常适合研究化学反应的机理. Zhao 等^[15]、Bian 等^[16]、Xu 等^[17]以及 Hu 等^[18]利用 Gaussian 研究了所研究对象的反应机理、能垒、反应速率常数、指前因子以及产物的大气寿命等. LAMMPS 是一款常用的分子模拟软件,重

<http://journal.seu.edu.cn>

点考虑原子、分子结构以及相互作用,必要时通过反应力场来考虑化学反应的影响,能够很好地模拟分子结构的变化与特性. Zhang 等^[19]利用 LAMMPS 研究了二氧化碳的存在对氧化钙高温烧结的影响;Wang 等^[20]利用 LAMMPS 研究了水蒸气的存在对纳米氧化钙颗粒碳酸化过程的增强作用. Han 等^[21]利用 LAMMPS 对金属有机骨架的抗水稳定性进行了研究;Lu 等^[22]利用 LAMMPS 对聚酰亚胺的热解机理进行了研究,并研究了温度对其产物分布的影响.

本文首先采用 Gaussian 软件对氧化钙脱除氯化氢的多种可能反应路径进行探究,并且基于主要反应路径上的决速步分析了反应平衡常数以及反应速率常数;然后采用 LAMMPS 研究了 2 个氧化钙颗粒在不同温度下微观结构的改变. 通过已有的试验结果和模拟结果相互验证,从而比较准确地揭示氧化钙脱除氯化氢的机理.

1 氧化钙和氯化氢的反应机理

1.1 模拟

本文中所有量子化学计算都采用 Gaussian 09 程序^[23]. 使用 MP2 方法,在 6-31G(d,p) 水平上,对所有反应路径上的驻点,包括反应物、过渡态(TS)、中间体(IM)以及产物的几何构型进行了优化. 在相同计算水平下,对所有驻点上的结构进行了振动频率计算,由频率分析表明,所有反应物、中间体以及产物的振动频率都是正值,所有过渡态有且仅有一个虚频,从而证实了结构的真实性. 同时对每一个过渡态进行了内禀反应坐标(IRC)计算^[24],以确认每个过渡态所连接的反应物与产物. 为了获得更精确的能量,在 CCSD(full)/cc-pVTZ 水平下计算了所有驻点的单点能(SPE). 此外,为了描述反应过程中键的演变,还利用 Multiwfn 程序^[25]计算了电子定域化函数(ELF),并进行了分子内原子理论(AIM)分析. ELF 是三维实空间函数,是一个用来衡量电子在局部区域定域化程度的指标,数值范围在 0 ~ 1 之间. ELF 值较大的区域意味着该处电子定域性较强,电子不容易随意运动,这表明可能存在共价键、孤对电子或原子内壳层^[26];而 ELF 值较小的区域则表明电子在该区域很容易离域到其他区域. 除了 ELF 外,通过分析 AIM 理论中键临界点(BCP)的性质也可以用来讨论成键特征^[27]. BCP 处的电子密度(ρ)及其拉普拉斯值($\nabla^2\rho$)是键的拓扑性质,如果 BCP 处的 $\nabla^2\rho$ 符号为正,就认为该两原子间相互作用是闭壳

层相互作用,如离子键、氢键、卤键之类;如果 $\nabla^2\rho$ 符号为负,则认为是共价作用,原因是由于共价相互作用的原子间会共享电子对,从而造成电子密度在成键区域聚集.此外,还计算了不同温度下的反应平衡常数,并且利用过渡态(TST)理论计算了不同温度下的反应速率常数,并考虑了一维隧穿效应的魏格纳校正^[28-29].

1.2 氧化钙和氯化氢的反应路径

氧化钙脱氯反应在 MP2/6-31G(d,p) 水平上优化后的各个驻点的几何结构如图 1 所示.分步反应中各个驻点结构的单点能、总能量以及相对能量的数据如表 1 和表 2 所示,总能量的计算考虑了零点能(ZPE)校正,取相距无穷远的反应物的总能量作为参考零点.所有分步反应的势能剖面示意图(PES)如图 2 所示.

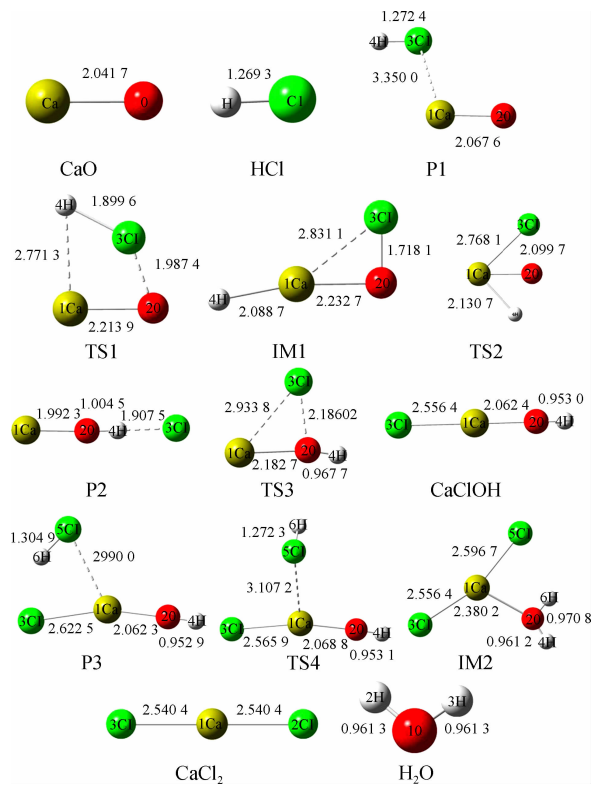


图 1 反应物、中间体、过渡态和产物的几何结构图(单位:nm)

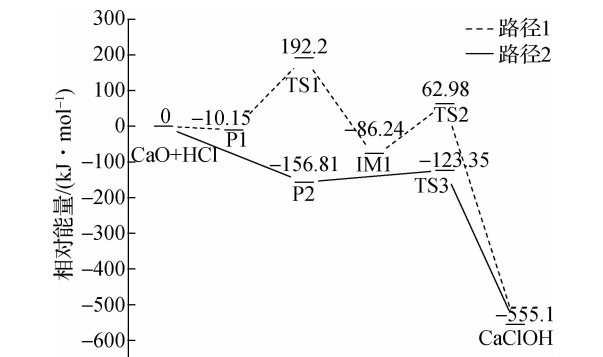
表 1 第 1 步反应中各驻点的总能量与相对能量表 kJ/mol

| 驻点结构 | 单点能 | 零点能校正 | 总能量 | 相对能量 |
|--------|---------------|-------|---------------|---------|
| CaO | -1 980 143.39 | 5.70 | -1 980 137.69 | 0 |
| HCl | -1 212 131.27 | 18.71 | -1 212 112.56 | 0 |
| P1 | -3 192 287.56 | 27.15 | -3 192 260.41 | -10.15 |
| TS1 | -3 192 073.46 | 15.40 | -3 192 058.06 | 192.20 |
| IM1 | -3 192 355.60 | 19.11 | -3 192 336.49 | -86.24 |
| TS2 | -3 192 204.68 | 17.40 | -3 192 187.28 | 62.98 |
| P2 | -3 192 441.42 | 34.35 | -3 192 407.07 | -156.81 |
| TS3 | -3 192 406.00 | 32.39 | -3 192 373.61 | -123.35 |
| CaClOH | -3 192 841.76 | 36.40 | -3 192 805.36 | -555.10 |

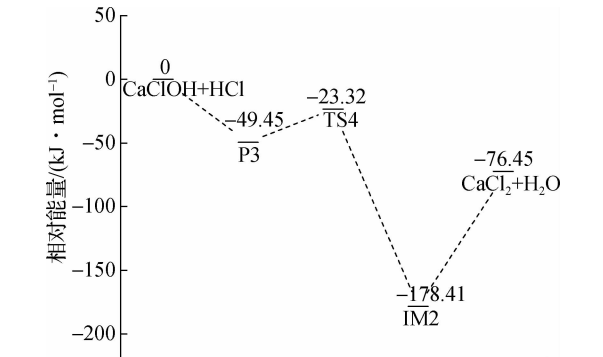
表 2 第 2 步反应中各驻点的总能量与相对能量表 kJ/mol

| 驻点结构 | 单点能 | 零点能校正 | 总能量 | 相对能量 |
|-------------------|---------------|-------|---------------|---------|
| CaClOH | -3 192 841.76 | 36.40 | -3 192 805.36 | 0 |
| HCl | -1 212 131.27 | 18.71 | -1 212 112.56 | 0 |
| P3 | -4 405 027.74 | 60.36 | -4 404 967.38 | -49.45 |
| TS4 | -4 404 999.63 | 58.38 | -4 404 941.24 | -23.32 |
| IM2 | -4 405 167.44 | 71.11 | -4 405 096.33 | -178.41 |
| CaCl ₂ | -4 204 059.28 | 5.09 | -4 204 054.19 | -76.45 |
| H ₂ O | -200 997.81 | 57.63 | -200 940.19 | -76.45 |

对于 CaO 与 HCl 的反应机理研究,本文考虑 CaO 与 1 个 HCl 分子先反应,其反应产物随后再与第 2 个 HCl 分子反应.如图 2(a)所示,CaO 与 HCl 的第 1 步反应有 2 种反应路径:路径 1,(CaO + HCl)→P1→TS1→IM1→TS2→CaClOH;路径 2,(CaO + HCl)→P2→TS3→CaClOH.其中,路径 1 包含 2 个反应步骤:①相互独立的 CaO 的 1Ca 原子与 HCl 的 3Cl 原子不断靠近,在弱相互作用下直接形成稳定的反应前驱体 P1,这一步不存在过渡态,所以该步为无能垒反应.②随着 1Ca-3Cl 键键长的逐渐减小,形成了过渡态 TS1,这个过程需要克服 202.35 kJ/mol 的能垒;TS1 结构不稳定,4H 原子会逐渐被 1Ca 原子所吸引,然后形成中间体 IM1;随着 2O-1Ca-4H 键角的减小,IM1 变成了过渡态 TS2,在这个过程中需要克服 149.22 kJ/mol 的能垒;随着 2O-1Ca-4H 键角的继续减小,4H 原



(a) 第 1 步



(b) 第 2 步

图 2 CaO + 2HCl 反应在 CCSD (full)/cc-pVTZ 水平上的势能剖面示意图

子又被 2O 原子所吸引,造成 4H-1Ca 键的断裂,同时生成新的 4H-2O 键,最终形成中间产物 CaClOH. 路径 2 只需要一个反应步骤:首先,相互独立的 CaO 的 2O 原子与 HCl 的 4H 原子在弱相互作用下形成反应前驱体 P2,该步不存在过渡态,同样为无能垒反应;然后 4H-3Cl 键断裂,3Cl 原子逐渐向 1Ca 原子转移,形成过渡态 TS3,这个过程只需要克服 33.46 kJ/mol 的能垒;随着 3Cl 原子继续向 1Ca 原子转移,生成了新的 1Ca-3Cl 键,同样也形成了中间产物 CaClOH. 从能量角度看,路径 1 中最大的能垒为 202.35 kJ/mol,远大于路径 2 中的 33.46 kJ/mol,如此大的能垒也表明该反应步骤是不太可能发生的,所以在 CaO 与 HCl 的第 1 步反应的 2 种反应路径中,路径 2 更可能发生.

如图 2(b)所示,CaO 与 HCl 的第 2 步反应为路径 3: (CaClOH + HCl) → P3 → TS4 → IM2 → (CaCl₂ + H₂O). 路径 3 中只包含一个反应步骤:首先,第 1 步反应形成的中间产物 CaClOH 与第 2 个 HCl 分子在无能垒反应下形成反应前驱体 P3;然后 6H 原子往垂直纸面向里的方向旋转,形成过渡态 TS4,这个过程需要克服 26.13 kJ/mol 的能垒;随着 6H 原子的继续转移,最终与 2O 原子结合,生成新的 2O-6H 键,此时结构变为中间体 IM2,也称为反应后驱体;随后 1Ca-2O 键断裂,不经历过渡态直接形成最终产物 CaCl₂ 和 H₂O,这一步同样是无能垒反应.

从以上分析可知,氧化钙脱氯机理的主要反应路径是首先通过路径 2 生成中间产物 CaClOH,然后通过路径 3 生成 CaCl₂ · H₂O,最终分解为 CaCl₂ 和 H₂O. 关于中间产物 CaClOH,在试验中也被证

实是真实存在的^[11],因此量子化学计算可以用来寻找在试验中因为存在时间很短而很难被观测到的反应中间产物. 上述反应路径中的决速步是 P2→TS3→CaClOH,该步反应计算得到的活化能垒为 33.46 kJ/mol,与试验测得的 28.1^[30]、31.1^[31]和 45.0 kJ/mol^[32]的均值 34.7 kJ/mol 仅相差 3.54%. 因此,氧化钙与氯化氢的反应可以写成如下形式: CaO + HCl → CaClOH, CaClOH + HCl → CaCl₂ · H₂O, CaCl₂ · H₂O → CaCl₂ + H₂O, 该反应形式与 Gullett 等^[30]通过试验得出的结论完全一致,因此本文模拟分析得到的主要反应路径就是试验中最可能发生的反应路径.

1.3 键的演变分析

为了更深入地了解反应机理,本节对氧化钙脱氯反应中主要反应路径上的驻点结构进行了 ELF 和 AIM 分析. 氧化钙脱氯反应中主要反应路径上,对应驻点结构在 BCP 处的 AIM 参数如表 3 所示,驻点结构的 ELF 填色图见图 3.

由图 3 可知,CaO 中 1Ca-2O 键的 ELF 值很小,意味着 1Ca-2O 键主要是离子键. 从表 3 的 AIM 分析中可知,1Ca-2O 键在 BCP 处的电子密度为 0.091,并且 ∇²ρ 是一个很小的正值,由此得出的结论与 ELF 分析的一致. 值得注意的是,在 HCl 的 AIM 分析中,在 4H-3Cl 键之间没有找到 BCP,这主要是由于 4H-3Cl 键是极性共价键,使得 BCP 落到 H 原子核内,所以表现为没有找到 BCP,但是从 ELF 填色图可以看出,4H-3Cl 键之间的 ELF 值接近于 1,证明 4H-3Cl 键确实是共价键. 在 P2 中,4H-3Cl 键的 ∇²ρ 为 0.053 au,意味着 4H-3Cl 之间

表 3 CaO + 2HCl 主要反应路径上驻点结构在 BCP 处电荷密度的拓扑特性

| 键 | CaO | | HCl | | P2 | | TS3 | | CaClOH | |
|---------|-------|----------------------|-----|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|--------|----------------------|
| | ρ | ∇ ² ρ/ au | ρ | ∇ ² ρ/ au | ρ | ∇ ² ρ/ au | ρ | ∇ ² ρ/ au | ρ | ∇ ² ρ/ au |
| 1Ca-2O | 0.091 | 0.405 | | | 0.089 | 0.513 | 0.052 | 0.316 | 0.069 | 0.451 |
| 4H-3Cl | | | | | 0.048 | 0.057 | | | | |
| 2O-4H | | | | | 0.304 | -2.333 | 0.360 | -2.628 | 0.376 | -2.797 |
| 1Ca-3Cl | | | | | | | 0.020 | 0.072 | 0.042 | 0.177 |
| 3Cl-2O | | | | | | | 0.066 | 0.279 | | |

| 键 | P3 | | TS4 | | IM2 | | CaCl ₂ | | H ₂ O | |
|---------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| | ρ | ∇ ² ρ/ au | ρ | ∇ ² ρ/ au | ρ | ∇ ² ρ/ au | ρ | ∇ ² ρ/ au | ρ | ∇ ² ρ/ au |
| 1Ca-2O | 0.069 | 0.449 | 0.068 | 0.443 | 0.031 | 0.191 | | | | |
| 2O-4H | 0.376 | -2.796 | 0.377 | -2.790 | 0.367 | -2.863 | | | 0.374 | -2.809 |
| 1Ca-3Cl | 0.037 | 0.152 | 0.041 | 0.173 | 0.042 | 0.174 | 0.044 | 0.180 | | |
| 1Ca-5Cl | 0.014 | 0.064 | 0.011 | 0.048 | 0.039 | 0.158 | 0.044 | 0.180 | | |
| 6H-3Cl | 0.028 | 0.065 | | | | | | | | |
| 6H-5Cl | | | | | 0.013 | 0.050 | | | | |
| 1Ca-6H | 0.010 | 0.045 | | | | | | | | |
| 2O-6H | | | | | 0.355 | -2.795 | | | 0.374 | -2.809 |

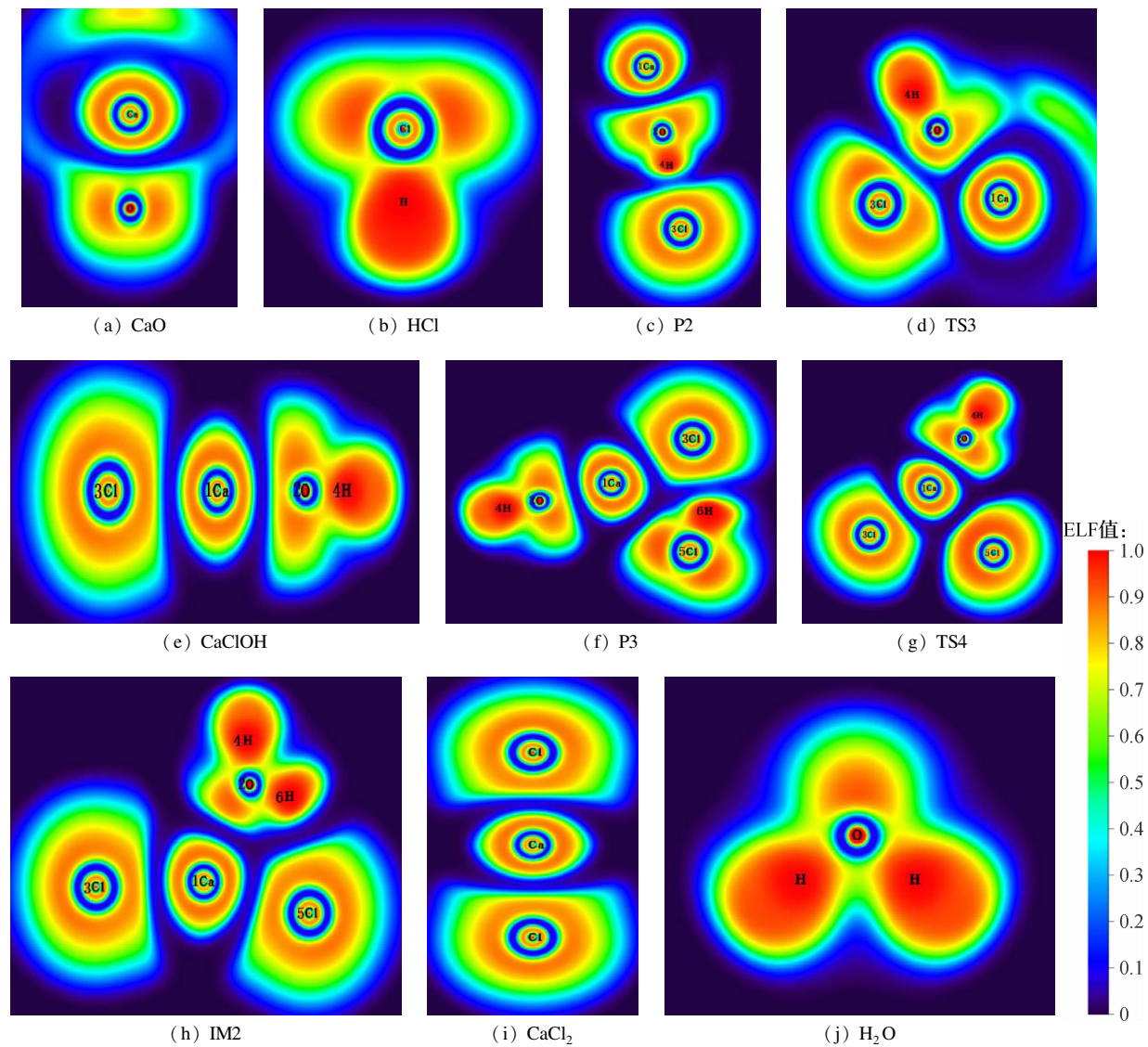


图 3 CaO + 2HCl 主要反应路径上驻点结构的 ELF 填色图

的共价键断裂,成为离子键;而 2O-4H 键的 $\nabla^2\rho$ 为 -2.333 au ,说明随着 2O 原子和 4H 原子的不断靠近,两者之间形成了共价键.在 TS3 中,4H-3Cl 键的 BCP 消失并且两者之间的 ELF 值也变得很小,同时 3Cl-2O 键之间出现新的 BCP 且 $\nabla^2\rho$ 等于 0.279 au ,意味着在这过程中 3Cl 原子发生了转移.在 CaClOH 中,1Ca-3Cl 键在 BCP 处的电子密度由 0.020 变为 0.042 , $\nabla^2\rho$ 由 0.072 au 变为 0.177 au ,说明在这过程中 1Ca-3Cl 键的强度增强了.在 CaO 与 HCl 第 2 步反应的前驱体 P3 中,1Ca-5Cl 键的电子密度为 0.014 , $\nabla^2\rho$ 为 0.064 au ,说明 CaClOH 与 HCl 之间主要是离子键相互作用.随着 6H 原子的转移,6H-3Cl 和 1Ca-6H 之间的离子键发生断裂,表现为在 TS4 中,6H-3Cl 和 1Ca-6H 键之间的 BCP 消失.随着 6H 原子的继续转移,在 IM2 中的 2O-6H 键之间出现新的 BCP,该处的电

子密度为 0.355 , $\nabla^2\rho$ 为 -2.795 au ,表明 6H 原子与 2O 原子之间形成了共价键,而该键之间的 ELF 值也接近于 1,同样说明了该键主要是共价键.最终反应后驱体 IM2 在无能垒反应下,发生 1Ca-2O 键的断裂,生成最终产物 CaCl_2 和 H_2O ,从 ELF 值和 AIM 参数可知, CaCl_2 中主要为离子键, H_2O 中主要为共价键.

2 反应平衡常数和反应速率常数分析

2.1 反应平衡常数

由于氧化钙脱氯反应的决速步是在第 1 步反应中,所以本节仅对决速步反应的平衡常数进行计算,结果如表 4 所示.

平衡常数的计算公式如下:

$$\ln K = -\Delta G/(RT) \tag{1}$$

式中, ΔG 为吉布斯自由能变, kJ/mol ; R 为理想气

体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为开尔文温度, K . 由表 4 可知, ΔG 值随着温度的升高而缓慢增大, $\ln K$ 随温度的升高不断减小, 说明当温度升高时, 虽然脱氯反应依然会发生, 但是向正反应方向进行的程度会受到抑制, 反应逐渐向逆反应方向移动, 该结论与万旦^[33]的研究结果一致.

表 4 不同温度下决速步的反应平衡常数

| 温度/K | $\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\ln K$ |
|-------|--|---------|
| 298 | -388.731 | 156.975 |
| 400 | -388.831 | 116.977 |
| 500 | -387.672 | 93.303 |
| 600 | -386.746 | 77.566 |
| 700 | -386.006 | 66.358 |
| 800 | -385.461 | 57.981 |
| 900 | -385.013 | 51.479 |
| 1 000 | -384.681 | 46.291 |
| 1 100 | -384.392 | 42.051 |

2.2 反应速率常数

本节通过反应速率常数的计算来分析温度对正向与逆向反应的影响.

采用传统的 TST 理论^[28] 计算速率常数, 公式如下:

$$k(T) = \kappa(T) k^{\text{TST}} \tag{2}$$

$$k^{\text{TST}} = \left(\frac{k_{\text{B}} T}{h} \right) \left(\frac{Q^{\text{TS}}(T)}{Q^{\text{R}}(T)} \right) \exp \left(- \frac{\Delta E}{RT} \right) \tag{3}$$

式中, k^{TST} 为由 TST 理论计算得到的近似速率常数, s^{-1} ; $\kappa(T)$ 为隧穿校正系数; k_{B} 为玻尔兹曼常数, J/K ; h 为普朗克常数, $\text{J} \cdot \text{s}$; $Q^{\text{TS}}(T)$ 为过渡态的配分函数, 上标 TS 表示过渡态; $Q^{\text{R}}(T)$ 为反应物的配分函数, 上标 R 表示反应物; ΔE 为活化能垒高度, kJ/mol .

$\kappa(T)$ 采用魏格纳隧穿校正进行估计^[29], 公式如下:

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h V_{\text{m}} c}{k_{\text{B}} T} \right)^2 \tag{4}$$

式中, V_{m} 为过渡态的虚频, cm^{-1} ; c 为光速, m/s .

$Q^{\text{TS}}(T)$ 和 $Q^{\text{R}}(T)$ 的计算公式如下:

$$Q^j = Q_{\text{trans}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{elect}} \quad j = \text{TS}, \text{R} \tag{5}$$

式中, Q_{trans} 、 Q_{rot} 、 Q_{vib} 和 Q_{elect} 分别为平动配分函数、转动配分函数、振动配分函数和电子配分函数. 这些参数可以在 Gaussian 的输出文件中直接获取, 不需要额外的计算.

温度 298 ~ 1 100 K 之间的决速步正向与逆向的反应速率常数如表 5 所示, 不同温度下正向与逆向反应速率常数对数值的变化曲线如图 4 所示. 由图可见, 随着温度的升高, 氧化钙脱氯反应的正向反应速率常数与逆向反应速率常数都呈增长趋势,

其中逆向反应速率常数的增长速度要大于正向的增长速度, 说明温度的升高会抑制正向反应的进行, 这与反应平衡常数分析得到的结论相一致. 但是从表 5 可以看出, 虽然温度的升高确实会抑制正向反应的进行, 但是正向反应速率常数始终远大于逆向反应速率常数, 所以正向反应速率常数在整体反应速率常数中占支配地位. 因此从热力学的角度来看, 造成温度升高脱氯效果降低的主要原因并不是由于逆反应的增强导致的整体反应速率的下降, 同样的规律也可以在万旦^[33]的研究中发现.

表 5 不同温度下决速步正向与逆向的反应速率常数

| 温度/K | 正向反应速率常数/ s^{-1} | 逆向反应速率常数/ s^{-1} |
|-------|---------------------------|---------------------------|
| 298 | 6.952×10^6 | 4.742×10^{-63} |
| 400 | 2.683×10^{10} | 4.180×10^{-41} |
| 500 | 3.036×10^{11} | 9.060×10^{-30} |
| 600 | 1.619×10^{12} | 3.300×10^{-22} |
| 700 | 5.549×10^{12} | 8.347×10^{-17} |
| 800 | 1.432×10^{13} | 9.369×10^{-13} |
| 900 | 3.046×10^{13} | 2.334×10^{-10} |
| 1 000 | 5.644×10^{13} | 4.413×10^{-7} |
| 1 100 | 9.441×10^{13} | 5.125×10^{-5} |

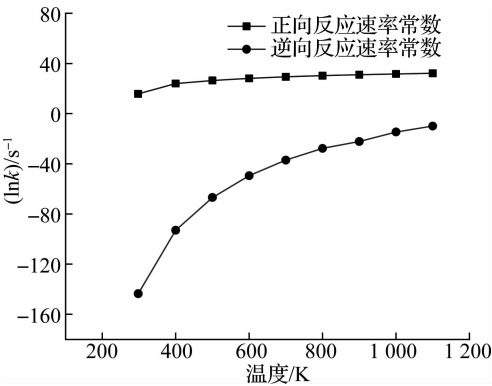


图 4 不同温度下决速步正向与逆向的反应速率常数变化曲线

3 不同温度下氧化钙的微观结构

3.1 模拟

量子化学计算的结果表明, 氧化钙脱氯反应的逆反应不是造成温度升高脱氯效果降低的主要原因. 为了探究其背后的真正原因, 本文采用 LAMMPS 软件对氧化钙与氯化氢进行了分子动力学(MD)模拟. 为了模拟不同温度下氧化钙微观结构的变化, 采用了反应力场(ReaxFF)进行模拟, 关于 ReaxFF 势函数中每项能量的详细描述见文献[34-35], $\text{Ca}/\text{O}/\text{H}/\text{Cl}$ 的参数来自于 Psogiannakis 等^[36]对 ReaxFF 的开发.

MD 模拟的具体步骤如下:①利用氧化钙的单元制备出 2 个球形氧化钙颗粒,颗粒半径取 1.2 nm,沿垂直 z 方向放置,如图 5 所示,球形颗粒间的距离取 0.9 nm;②将 2 个颗粒放置于包含 200 个随机生成的氯化氢分子的模拟盒子中,盒子尺寸为 $5\text{ nm} \times 5\text{ nm} \times 8\text{ nm}$;③将初始系统能量最小化以消除所有可能的重叠和紧密接触;④采用 NVT 系综在目标温度下将平衡系统运行 60 ps,步长取 0.1 fs,边界条件为周期性边界;⑤每隔 0.2 ps 将模拟轨迹输出,分析系统的特性(能量、温度、压力、原子坐标、速度等).上述参数的选取来自于 Zhang 等^[19]的研究,已经被证实可以很好地再现氧化钙的烧结过程.

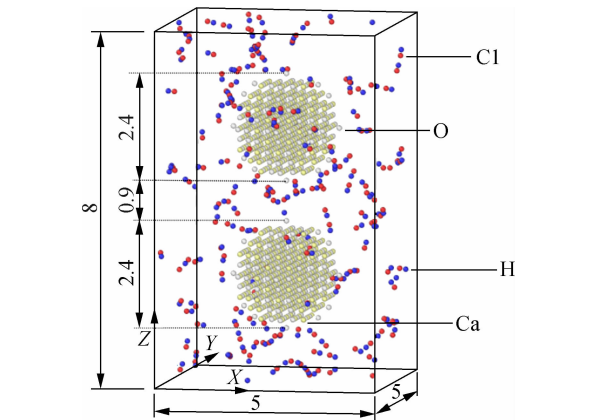


图 5 包含 2 个氧化钙颗粒与 200 个氯化氢分子的模拟盒子示意图(单位:nm)

3.2 结果与讨论

模拟盒子在不同温度下运行 60 ps 后的微观结构变化如图 6 所示.由图可以看出,当温度在 298 ~ 700 K 之间时,随着温度的升高,氧化钙的微观结构由最初的有序晶体结构逐渐变为无序的非晶体结构,并且随着温度的升高,氧化钙颗粒的体积也变得比初始结构的体积大.王蕊等^[37]在试验中也观察到,高温下的氧化钙表面会变得更加疏松,颗粒表面呈现松碎的形态.正是由于这种松碎的形态,使得颗粒的表面积变得更大,从而与氯化氢气体的接触面积也越大,同时疏松的结构会使得氯化氢气体向内部扩散的阻力变小,使得反应在高温下更容易进行,Duo 等^[38]的研究也得出了类似的结论.而且随着温度的升高,2 个氧化钙颗粒之间的距离在不断减小,但是在 298 ~ 700 K 之间,氧化钙颗粒尚未发生烧结,此时氧化钙的脱氯效率主要由化学反应主导,因此表现为脱氯效率随着温度的升高而增加;当温度在 700 ~ 900 K 之间时,可以看到 2 个颗粒已经开始发生初步烧结,虽然烧结会

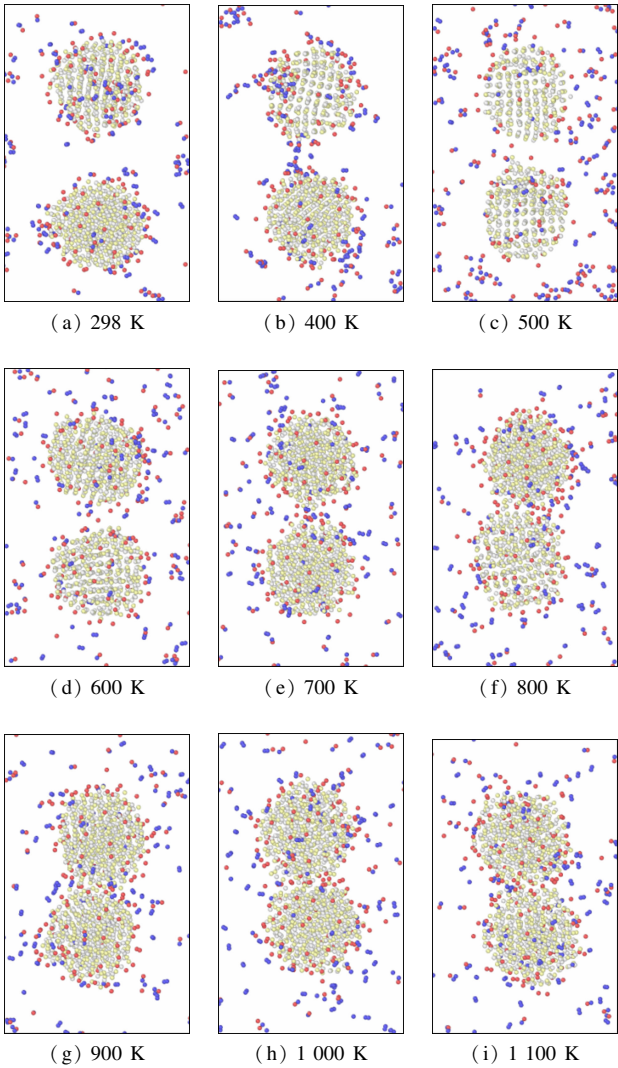


图 6 2 个氧化钙颗粒(相距 0.9 nm)在不同温度下煅烧 60 ps 后微观结构变化示意图

导致传质阻力的增加,但温度升高的同时传质阻力会相应减小,因此当温度在 700 ~ 900 K 之间时,脱氯效率整体还是呈上升趋势;但是当温度大于 900 K 时,颗粒间的颈部区域已经完全被反应物与生成产物填满,意味着温度在 900 ~ 1 100 K 时氧化钙已经完全烧结.在 Weinell 等^[39]的研究中也发现当温度超过 900 K 时,氧化钙与氯化氢的结合能力受到了限制.随着温度的继续升高,烧结现象也越来越严重.由于颗粒发生烧结,造成反应的表面积大大减小,导致传质阻力增加,此时温度升高对传质阻力的减小已经不能弥补由于烧结带来的传质阻力的增加,因此氧化钙的脱氯效率在温度大于 900 K 时出现下降的趋势.Daoudi 等^[9-10]和王恺等^[40-41]通过研究同样认为氧化钙脱氯效果下降的主要原因是由于高温下材料结构烧结导致传质阻力的增加.

4 结论

1) 氧化钙脱除氯化氢的主要反应路径是 $\text{CaO} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaClOH}$, $\text{CaClOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

2) 反应平衡常数随着温度的升高而减小. 当温度升高时, 向正反应方向进行的程度会受到抑制, 反应逐渐向逆反应方向移动.

3) 反应速率常数随着温度的升高而增加, 但是正向反应速率常数始终远大于逆向反应速率常数, 因此造成温度升高脱氯效果降低的主要原因并不是由于逆反应的增强导致的整体反应速率的下降.

4) 当温度在 298 ~ 700 K 之间时, 化学反应占主导地位, 脱氯效率随温度的升高而增加; 当温度在 700 ~ 900 K 之间, 氧化钙颗粒开始烧结, 但此时温度的升高可以克服由于初步烧结导致增大的传质阻力, 整体的脱氯效率依然呈上升趋势; 当温度大于 900 K 时, 颗粒完全烧结, 此时温度的升高无法弥补由烧结产生的传质阻力, 从而导致氧化钙的脱氯效率随着温度的升高而下降.

参考文献 (References)

- [1] Wey M, Fang T. The effect of organic and inorganic chlorides on the formation of HCl with various hydrogen containing sources in a fluidized bed incinerator[J]. *Environment International*, 1995, **21**(4): 423 - 431. DOI:10.1016/0160-4120(95)00036-k.
- [2] Fujita S, Ogawa N, Yamasaki T, et al. A new sorbent, hydrogarnet, with purging HCl gas at high temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, **102**(1): 99 - 104. DOI:10.1016/j.cej.2004.01.035.
- [3] Fujita S, Suzuki K, Ohkawa M, et al. Reaction of hydrogarnet with hydrogen chloride gas at high temperature[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, **13**(8): 2523 - 2527. DOI:10.1021/cm000863r.
- [4] 韩铮. 北方某生活垃圾焚烧厂大气污染防治措施及环境影响分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
Han Z. Measures and environmental impact analysis for prevention and control of air pollution in a domestic waste incineration plant in the north[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018. (in Chinese)
- [5] 丁卫科, 段钰锋, 张君, 等. 低温等离子改性复合钙基吸附剂烟气脱硫实验研究[J]. 化工进展, 2017, **36**(3): 1107 - 1112. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2017.03.045.
Ding W K, Duan Y F, Zhang J, et al. Experimental study on desulfurization from flue gas by calcium-based composite sorbent with non-thermal plasma treated[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, **36**(3): 1107 - 1112. DOI:10.16085/j.issn.1000 - 6613.2017.03.045. (in Chinese)
- [6] 白李一, 段钰锋, 丁卫科, 等. 低温等离子强化复合钙基吸附剂脱汞实验研究[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(4): 1280 - 1286. DOI:10.19674/j.cnki.issn1000 - 6923.2018.0151.
Bai L Y, Duan Y F, Ding W K, et al. Experimental study of enhancement of demercuration from flue gas by calcium-based composite sorbent with non-thermal plasma treated[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(4): 1280 - 1286. DOI:10.19674/j.cnki.issn1000 - 6923.2018.0151. (in Chinese)
- [7] Addink R, Bakker W C M, Olie K. Influence of HCl and Cl_2 on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in a carbon/fly ash mixture[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(8): 2055 - 2058. DOI:10.1021/es00008a026.
- [8] Chyang C, Han Y L, Zhong Z C. Study of HCl absorption by CaO at high temperature[J]. *Energy & Fuels*, 2009, **23**(8): 3948 - 3953. DOI:10.1021/ef900234p.
- [9] Daoudi M, Walters J K. A thermogravimetric study of the reaction of hydrogen chloride gas with calcined limestone: Determination of kinetic parameters[J]. *The Chemical Engineering Journal*, 1991, **47**(1): 1 - 9. DOI:10.1016/0300-9467(91)85001-c.
- [10] Daoudi M, Walters J K. The reaction of HCl gas with calcined commercial limestone particles: The effect of particle size[J]. *The Chemical Engineering Journal*, 1991, **47**(1): 11 - 16. DOI:10.1016/0300-9467(91)85002-d.
- [11] 王蕊. 氧化钙干法增湿法脱除 HCl 的机理研究[J]. 工程热物理学报, 2013, **34**(3): 554 - 557.
Wang R. The reaction mechanism of HCl removal by CaO dry process with humidification[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, **34**(3): 554 - 557. (in Chinese)
- [12] 王婷, 金保昇, 裴海鹏, 等. 稻秸成型燃料流化床气化炉内 CaO 脱氯实验研究[J]. 化工进展, 2017, **36**(3): 893 - 899. DOI:10.16085/j.issn.1000 - 6613.2017.03.017.
Wang T, Jin B S, Pei H P, et al. Experimental study on the CaO dechlorination in the rice straw briquette fluidized-bed gasifier[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, **36**(3): 893 - 899. DOI:10.16085/j.issn.1000 - 6613.2017.03.017. (in Chinese)
- [13] 刘金生, 陈江. 典型村镇垃圾燃烧、脱氯特性及机理

- 研究[J]. 当代化工, 2011, 40(4): 336 – 339. DOI: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2011.04.032.
- Liu J S, Chen J. Experimental study on combustion and dechlorination of village solid waste[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2011, 40(4): 336 – 339. DOI:10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2011.04.032. (in Chinese)
- [14] Shemwell B, Levendis Y A, Simons G A. Laboratory study on the high-temperature capture of HCl gas by dry-injection of calcium-based sorbents[J]. *Chemosphere*, 2001, 42(5/6/7): 785 – 796. DOI:10.1016/s0045-6535(00)00252-6.
- [15] Zhao Z, Wang D, Wang Q, et al. Quantum chemical study on thermal decomposition mechanism of calcium carbonate[J]. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 2013, 12(6): 1350049. DOI:10.1142/s0219633613500491.
- [16] Bian H, Xu B, Zhang H H, et al. Theoretical study on the atmospheric reaction of CH₃SH with O₂[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2019, 119(5): e25822. DOI:10.1002/qua.25822.
- [17] Xu C, Wang C Y, Li B, et al. Theoretical study on the reaction mechanism of OH radical with Z(E)-CF₃CH CHF[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(3): 1367 – 1374. DOI: 10.1039/c8cp06647g.
- [18] Hu H Y, Dibble T S. Quantum chemistry, reaction kinetics, and tunneling effects in the reaction of methoxy radicals with O₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(51): 14230 – 14242. DOI: 10.1021/jp409105q.
- [19] Zhang L Z, Lu Y Q, Rostam-Abadi M. Sintering of calcium oxide (CaO) during CO₂ chemisorption: A reactive molecular dynamics study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(48): 16633. DOI: 10.1039/c2cp42209c.
- [20] Wang N N, Feng Y C, Guo X, et al. Insights into the role of H₂O in the carbonation of CaO nanoparticle with CO₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(37): 21401 – 21410. DOI:10.1021/acs.jpcc.8b05517.
- [21] Han S S, Choi S, van Duin A C T. Molecular dynamics simulations of stability of metal-organic frameworks against H₂O using the ReaxFF reactive force field[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(31): 5713. DOI:10.1039/c0cc01132k.
- [22] Lu X, Wang X L, Li Q M, et al. A ReaxFF-based molecular dynamics study of the pyrolysis mechanism of polyimide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 114: 72 – 80. DOI: 10.1016/j.polyimdegrad-stab.2015.02.004.
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D.01[R]. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc., 2013.
- [24] Gonzalez C, Schlegel H B. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(14): 5523 – 5527. DOI:10.1021/j100377a021.
- [25] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580 – 592. DOI:10.1002/jcc.22885.
- [26] 卢天, 陈沁雪. 通过价层电子密度分析展现分子电子结构[J]. 物理化学学报, 2018, 34(5): 503 – 513.
- Lu T, Chen Q X. Revealing molecular electronic structure via analysis of valence electron density[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2018, 34(5): 503 – 513. (in Chinese)
- [27] Niu W X, Zhang H, Li P, et al. Gas-phase ammonia activation by Th, Th⁺, and Th₂⁺: Reaction mechanisms, bonding analysis, and rate constant calculations[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 115(1): 6 – 18. DOI:10.1002/qua.24753.
- [28] Eyring H. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions[J]. *Chemical Reviews*, 1935, 17(1): 65 – 77. DOI:10.1021/cr60056a006.
- [29] Wigner E. Über das überschreiten von potentialschwellen bei chemischen reaktionen[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1932, 19B(1): 203 – 216. DOI:10.1515/zpch-1932-1920.
- [30] Gullett B K, Jozewicz W, Stefanski L A. Reaction kinetics of calcium-based sorbents with hydrogen chloride[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, 31(11): 2437 – 2446. DOI: 10.1021/ie00011a005.
- [31] Li M S, Shaw H, Yang C L. Reaction kinetics of hydrogen chloride with calcium oxide by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(6): 1898 – 1902. DOI:10.1021/ie990628m.
- [32] Mura G, Lallai A. On the kinetics of dry reaction between calcium oxide and gas hydrochloric acid[J]. *Chemical Engineering Science*, 1992, 47(9/10/11): 2407 – 2411. DOI:10.1016/0009-2509(92)87068-2.
- [33] 万旦. 高温下氧化钙脱除氯化氢研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- Wan D. Study of HCl absorption by CaO at high temperature[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013.

- perature[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013. (in Chinese)
- [34] Chenoweth K, van Duin A C T, Goddard W A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **112**(5): 1040 – 1053. DOI:10.1021/jp709896w.
- [35] 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. DOI:10.1021/jp004368u.
- [36] Psogianakis G M, McCleerey J F, Jaramillo E, et al. ReaxFF reactive molecular dynamics simulation of the hydration of Cu-SSZ-13 zeolite and the formation of Cu dimers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(12): 6678 – 6686. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b00699.
- [37] 王蕊, 王贵全, 田君国, 等. 水蒸气存在下氧化钙脱氯性能的实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2010, **31**(3): 519 – 522.
- Wang R, Wang G Q, Tian J G, et al. An experimental investigation on the effect of steam to hcl removal capability by CaO[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2010, **31**(3): 519 – 522. (in Chinese)
- [38] Duo W, Kirkby N F, Seville J P K, et al. Kinetics of HCl reactions with calcium and sodium sorbents for IGCC fuel gas cleaning[J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, **51**(11): 2541 – 2546. DOI:10.1016/0009-2509(96)00111-x.
- [39] Weinell C E, Jensen P I, Dam-Johansen K, et al. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: Kinetics and sorption capacity[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, **31**(1): 164 – 171. DOI:10.1021/ie00001a023.
- [40] 王恺, 钟文琪, 曹俊, 等. CaO 中高温脱除 HCl 的特性试验研究[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2014, **44**(3): 591 – 597.
- Wang K, Zhong W Q, Cao J, et al. Experimental study on HCl removal characteristics over CaO at moderate and high temperature[J]. *Journal of Southeast University(Natural Science Edition)*, 2014, **44**(3): 591 – 597. (in Chinese)
- [41] 曹俊, 王志飞, 钟文琪, 等. 类水滑石与常规吸附剂中高温脱除 HCl 实验研究[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2014, **44**(5): 963 – 967.
- Cao J, Wang Z F, Zhong W Q, et al. Study on removal of HCl from flue gas at medium-high temperature[J]. *Journal of Southeast University(Natural Science Edition)*, 2014, **44**(5): 963 – 967. (in Chinese)