

石灰石煅烧过程中孔隙网络结构的 动态可视化数值模拟

王春波, 李永华, 陈鸿伟, 吉云

(华北电力大学能源与动力工程学院, 河北省保定市 071003)

THE VISUAL SIMULATION OF DYNAMIC PORE STRUCTURE OF LIMESTONE DURING ITS CALCINATION

WANG Chun-bo, LI Yong-hua, CHEN Hong-wei, JI Yun

(Department of Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei Province, China)

ABSTRACT: For the first time, Monte-Carlo (MC) method is used to simulate the network of the sorbents during its calcinations. At the same time, the nucleation mechanisms of product and the calcinations and sintering mechanisms of sorbents are considered in this model. The pore networks can be displayed by image based on above method. The result indicated that the pore networks structure showed similarity in different calcinations conditions. The fractal dimension is calculated based on the Pixel-covering method. It is testified that the model is suitable.

KEY WORDS: Ca-based sorbents; Monte-Carlo method; Calcinations; Pore structure; Fractal dimension

摘要: 文中运用 Monte-Carlo (MC) 方法, 结合石灰石分解时孔隙的形成机理、石灰石分解动力学数学模型和烧结机理, 首次采用一种新网格的划分方法, 对石灰石煅烧和烧结过程中产物孔隙微观网络的生成及变化进行了模拟, 实现了其孔隙网络结构的直观可视化。可视化结果表明: 不同状态下的孔隙结构具有一定相似性。利用像素点覆盖法对结构图的分形特性进行分析, 证实了文中所提出的模型的可行性。

关键词: 钙基脱硫剂; 蒙特卡罗方法; 煅烧; 孔隙结构; 分形维数

1 引言

CaO 与 SO₂ 之间的硫化反应属非均相气固反应^[1], 固体 CaO 内的孔结构特性——孔径大小、孔径分布和孔长度等直接影响气固反应速率, 从而直接影响脱硫效率。由于钙基脱硫剂的孔结构很大程度上决定了脱硫剂的硫化反应特性, 因此,

对其孔结构的合理数学描述一直是人们努力的方向之一^[2-10]。但至今为止, 对钙基脱硫剂孔结构的描述, 还停留在利用经典模型并结合特定的实验数据, 来对完全煅烧后的脱硫剂孔结构进行模拟的阶段。

Monte-Carlo (MC) 方法^[11], 以概率统计理论为主要理论基础, 以随机抽样为主要手段, 它使用不同随机数反映随机过程的涨落现象, 为研究一些不确定性的变化提供了方法。其可以用来解决很多工程上的问题, 尤其对于求解具有随机现象的物理过程更具优势。石灰石煅烧时氧化钙的成核过程是一个包含着能量、结构起伏的随机过程, 石灰石煅烧过程中的二氧化碳析出、氧化钙随机成核过程符合 MC 方法。因此, 本文提出利用 MC 方法, 模拟石灰石动态煅烧和烧结过程中孔隙网络结构的变化过程, 模拟氧化钙晶体的内部微观结构。

2 石灰石煅烧、烧结模型

已有研究表明^[3,5]石灰石的煅烧受到以下因素影响: ①从气流中到颗粒表面以及颗粒内部的传热过程; ②CaCO₃ 的热分解过程; ③生成 CO₂ 的通过产物层向颗粒表面以及从颗粒表面向周围气流中的传质过程。

从以上 3 个方面来建立如下模型

(1) 传质方程

煅烧生成的 CO₂ 在颗粒内部及在颗粒表面气流中的传质过程非稳态的扩散方程为

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(D_e \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{2}{r} D_e \frac{\partial P}{\partial r} + V_c = e \frac{\partial P}{\partial t} \quad (1)$$

基金项目: 电力行业青年科技促进费项目 (SPQKJ02-07)。

其中, De 为 CO_2 在多孔氧化钙中的等效扩散系数; P 为 CO_2 气体分压; r 为颗粒半径; t 为反应时间; e 为孔隙率; V_c 为二氧化碳生成速率。

(2) 界面化学反应

由化学反应动力学可知, 石灰石分解反应是个可逆过程, 反应的动力来源为 CO_2 分压差, 如果分压过高, 分解反应将不可能发生, 反应界面上 CO_2 生成速率。煅烧反应速率和反应界面的表面积成正比, 与反应界面处二氧化碳的平衡压力成反比, 因此煅烧反应的速率为

$$V_2 = 4\pi r_c^2 K(P_e - P_c) / P_e \quad (2)$$

其中, P_e 为二氧化碳的平衡压力, 由反应动力学数据可知, $P_e = 1.474 \times 10^{12} \exp(-161300 / RT_c)$; K 为反应速率系数, 根据 Borgwardt^[12] 等人的试验结果, $K = 1.01 \times 10^9 \exp(-205000 / (RT_c))$ 。

(3) 传热方程

煅烧过程中石灰石颗粒非稳态的传热方程为

$$r c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{2k}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \dot{q} \quad (3)$$

$$\Delta X = \frac{3M}{r_0 r} \cdot \frac{(P_e - P)(1 - X)^{\frac{2}{3}}}{\frac{P_e}{K} + \frac{(1 - X)^{\frac{1}{3}} r_0 [(1 - X + ZX)^{\frac{1}{3}} - (1 - X)^{\frac{1}{3}}] RT_0}{D_e (1 - X + ZX)^{\frac{1}{3}}} + \frac{RT_0 (1 - X)^{\frac{2}{3}}}{h_d (1 - X + ZX)^{\frac{2}{3}}}} \cdot \Delta t \quad (4)$$

其中, $Z = e / e_0$ 。

研究表明^[14]: 在石灰石煅烧的过程中, 颗粒的比表面积先增大后减小。出现比表面积减小现象的原因是存在一定的烧结。另一方面, 烧结作用使每个晶格沿球形方向上的长度增加, 有些小孔由原来是与其他孔隙相连的, 但由于烧结作用而可能被阻断, 使这部分孔隙变成了死孔。根据 German-Munir 研究表明: 比表面积、孔隙率发生变化与时间的关系满足下式^[7]

$$\left(\frac{S_0 - S}{S_0} \right)^g = K_s \Delta t \quad (5)$$

$$e_0 - e = k_p \ln(\Delta t / t_m) \quad (6)$$

其中, S_0 、 e_0 分别为初始表面积和孔隙率; K_s 烧结常数; g 烧结指数; k_p 孔隙烧结指数都是与温度有关的量。

3 孔隙模拟

假设石灰石颗粒为规则实心球体, 即不考虑石

其中, k 为通用导热系数; \dot{q} 为热量生成项。

考虑到多孔介质内的传热, 传热系数用有效导热系数来表示^[13]

$$k_e = k_a e^{\frac{1}{3}} + k_s (1 - e^{\frac{2}{3}})$$

其中, k_a 、 k_s 分别为多孔介质内的气体和固体的导热系数。

随着反应的不断进行, 颗粒尺寸发生变化, 对于球形颗粒而言, 理论上若生成的氧化钙晶体的孔隙率为 e_0 , 认为其外观体积保持不变, 而在煅烧过程中孔隙率发生变化, 实际值为 e 。此时的颗粒体积为

$$V = \frac{4}{3} \pi r_c^3 + \frac{4}{3} \pi (r_0^3 - r_c^3) \times \frac{e}{e_0}$$

所以煅烧过程中颗粒实际大小为

$$r_s = [(1 - Z)r_c^3 + Zr_0^3]^{1/3}$$

其中, Z 反映了颗粒体积变化的大小, $Z = e / e_0$ 。

以收缩核为模型, 认为煅烧反应从颗粒外表面进行, 未反应核逐渐缩小, 直至反应完全。石灰石在煅烧的过程中, 煅烧率与时间的关系满足

灰石颗粒本身所具有的孔隙。在计算机模拟中, 将球形颗粒进行网格划分。网格划分方法如下: 首先将球划分成一系列的同心等厚度球面, 从球心到外球面依次从 1 开始标号, 再分别在第 i 层的球面上均分成 i^2 个网格。这样, 整个球体被划分成了 $\sum_{i=1}^N i^2$

个网格 (共被分了 N 层, 本文中 $N=500$)。这样每个网格成为一个微观模拟单元, 依次对单元进行序列编号 (唯一), 每一编号对应相应单元坐标。此种网格划分方法, 能更符合煅烧反应收缩核的模型, 即认为煅烧反应是由外向内进行的, 且更容易考虑反应过程中的球形颗粒由于烧结等原因造成的颗粒减小。同时, 不同的层数划分的网格总数不一, 这样能够在保证模拟精度的前提下尽可能地减小计算机内存使用量, 节约资源, 提高模拟速度。

石灰石煅烧生成多孔的氧化钙, 氧化钙生成孔隙的过程在满足一定条件下是一个随机过程。在石灰石煅烧的过程中, 二氧化碳在反应界面析出, 逸出

到颗粒表面, 这样在反应区域形成孔隙, 也就是说在所划分的网格内, 有的地方被氧化钙晶体所占满, 有的地方却没有, 这样便形成孔隙。认为被氧化钙占满的网格代表成核位置。成核位置也并不是完全随机的, 要受到一定的约束: 在某一分解界面上, 根据当地的热力学条件计算它的成核概率。根据化学当量关系, 每层完全分解后, 氧化钙晶体所占的体积份额为

$$f_k = 0.56 \cdot r_{\text{CaCO}_3} / r_{\text{CaO}}$$

若在 k 分解层上共有 k^2 个网络, k 分解层上形成的固体晶体核数为

$$N_k = f_k \cdot k^2$$

根据前面的假设, 在 I 层刚刚分解完成时的 k 层依旧保存的成核数为

$$N_{k,i} = N_k \cdot e_{k,i} / e_0$$

其中, $N_{k,i}$ 为 k 层在 j 层分解时的晶体核数, e_0 为无烧时理论的孔隙率, 一般认为 0.54。

即在 k 分解层上, 通过一随机数发生器来决定该层的成核位置: 在 n 个网格小块中随机选取 $N_{k,i}$ 个小块作为固体的成核位置。当固体分解并完全成核后, 判断该界面上成核是否合理, 是否存在孤立的孔, 是否存在与上一层或周围的孔隙不相连的孔隙, 是否出现分界面上产生的气体不能通过已产生的周围孔隙到达颗粒表面, 如果存在以上的任何这样的情况, 则该分解界面上的固体成核位置应该重新随机选择, 直到满足该分解界面上的随机成核条件为止即分解界面上形成的每个孔隙必须与上层孔隙或通过其相邻的孔隙与上层孔隙相通, 以保证气体的逸出。这个过程一直重复着, 直至所试验的次数等于晶格尺寸 $(\sum_{i=1}^N i^2)$ 。

执行随机抽样过程, 选取单元号, 计算当前时间下的对应单元号的坐标。由于每一层的烧结时间不同, 各层的孔隙发生变化, 使得成核点在长度上增加了, 而在厚度上缩短了, 在煅烧的不同时刻, 每层的厚度也是不一样的。执行随机抽样过程, 选取单元号, 计算当前时间下的对应单元号的坐标, 更新单元信息。

4 模拟结果与讨论

根据上述模型, 可以模拟出石灰石颗粒在不同煅烧时刻、不同煅烧温度和气氛下分解所生成的孔隙网络。

图 1 为模拟石灰石颗粒在 850°C , 纯空气中煅烧达到 30%, 60%, 90% 和煅烧完全时的氧化钙的内部孔隙图。图中显示的为一截面, 黑色部分代表成核位置, 白色部分代表形成的孔隙。由于绘图的关系, 一些更细微的孔隙和较小的氧化钙晶体在图中没有显示出来。

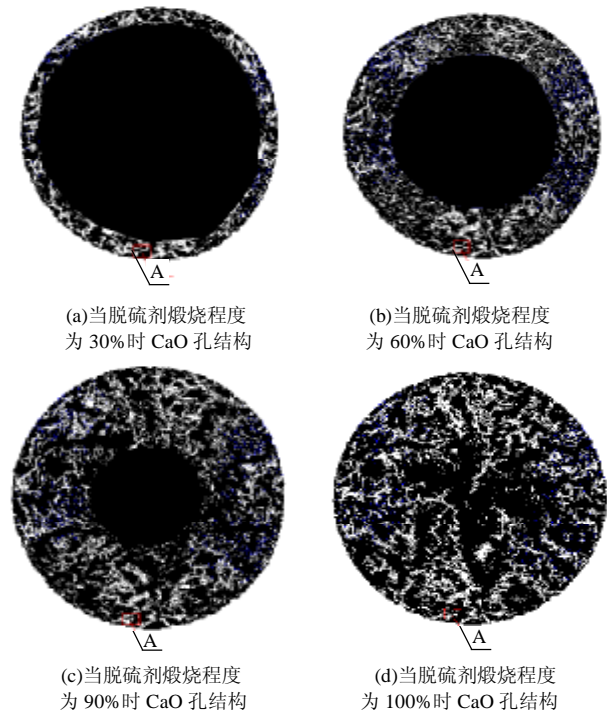


图 1 不同煅烧程度时 CaO 孔结构

Fig. 1 The pore structure of CaO at different calcinations degree

对图 1 中的 A 处进行放大, 如图 2 所示, 这样就会显示出更细微的孔隙和更小的氧化钙晶体块。

由图 2 中可以发现: 在生成的氧化钙晶体中形成了各种大小、形状不尽相同各种的孔隙。貌似杂乱无章, 毫无规律, 但是通过整体上和放大后观察、比较, 可以发现它们已经初步呈现出了一定的结构上的相似特性, 这与其他研究者^[3-4]通过对石灰石煅烧产物的扫描电镜和压汞试验数据分析, 其煅烧产物具有一定相似特性这一结论相吻合, 从而印证了本文所采用的模拟方法的合理性。同时, 模拟还发现: 随着煅烧的不断进行, 生成的孔结构也发生着变化: 初始阶段新生的氧化钙晶体中微孔分布较多, 呈现鳞片状组织较多。由于在孔容积相等的情况下微孔的比表面积要远大于中孔和大孔。故初始阶段表现为比表面积增大。随着煅烧的不断进行, 一方面不断有新的氧化钙晶体生成, 另一方面, 先生成的氧化钙晶体由于发生烧结, 使其微观结构发

生变化。图中发现，中孔和大孔的数目不断增加，微孔数目明显减小，且孔的表面逐渐趋于光滑。因此可以认为反应时间是晶体烧结的重要因素。

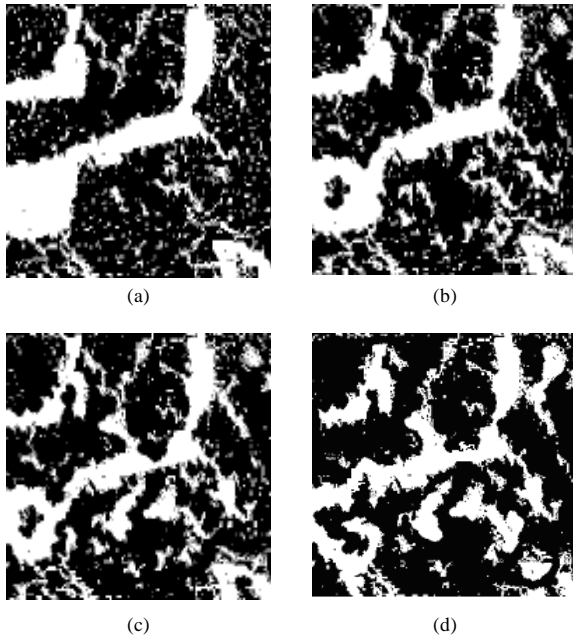


图 2 图 1 中的各 A 处放大图

Fig. 2 The magnify image of the position A in Fig.1

5 分形维数求解

象素点覆盖法 (pixel-covering method)^[15]是用来求解图形分形维数的有效方法。对不同煅烧条件下的煅烧形成的空间网络结构进行象素点覆盖法计算，结果见图 3。从图 3 可以看出：在特定煅烧条件下，分形维数变化呈现相同的趋势，都随着煅烧程度增加而不断减小，只是减小的幅度不同。另一方面，随着二氧化碳浓度增加而有所减小。较高的煅烧温度、较高的初始 CO₂ 浓度，都是烧结的有利因素。所以煅烧过程中的烧结对分形维数的变化起着很大的影响作用。由图 3 中可见，在 1123K 纯空气中的煅烧时的分形维数为 2.58，而在 1223K 的温度下煅烧生成的氧化钙的晶体的分形维数为 2.55，而在 5% CO₂ 的气氛中却在 2.46 左右。缪明

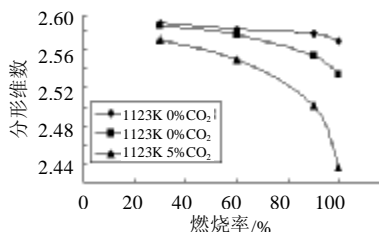


图 3 不同条件下煅烧形成的孔隙结构分形维数比较

Fig. 3 The fractal dimension of CaO calcined at different conditions

烽^[16]的实验研究发现：当石灰石颗粒在 1123~1223K 的温度下，含有在 0%~13% 二氧化碳浓度的气氛中煅烧生成的氧化钙晶体的分形维数在 2.48~2.59 之间。结果与所描述的相吻合，这也进一步证明了本文用 MC 方法模拟孔隙结构的可行性。

6 结论

在石灰石分解动力学模型的基础上，结合分解时的成核机理，考虑了煅烧时间、煅烧温度、煅烧气氛等影响因素，用 Monte Carlo 方法模拟了石灰石在煅烧和烧结过程中产物孔隙微观网络的生成及变化情况，实现了孔隙网络结构的直观可视化。并对孔网络的分形特性进行了分析，分析结果与已有的实验结果进行比较发现：本文所提出的 MC 方法三维 ($\sum_{N=1}^{500} N^2$) 点阵模拟结果与实验数据具有较好的匹配性。证实了本文所提出的模型的可行性。

致谢

该论文得到华北电力大学博士学位基金 (09310015) 支持。特此感谢。

参考文献

- [1] Laursen K. Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones[J]. Fuel, 2000, 79(2): 153-165.
- [2] Katagiri S, Kaneko U, Okazaki K, Sulfation behavior of limestone under high CO₂ concentration in O₂/CO₂ coal combustion[J]. Fuel, 2000, 79(8): 945-953.
- [3] Garcia-Labiano F. Calcinations of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations[J]. Chem. Eng. Sci., 2002, 57(13): 2381-2393.
- [4] Demir F. Calcinations kinetic of magnesite from thermo gravimetric data[J]. Trans IchemE, 2003, 81(6): 618-622.
- [5] Agnew J. The simultaneous calcinations and sintering of calcium based sorbents under a combustion atmosphere[J]. Fuel, 2000, 79(12): 1515-1523.
- [6] Barletta D. Modelling the SO₂ limestone reaction under periodically changing oxidizing/reducing conditions: the influence of cycle time on reaction rate[J]. Chem. Eng. Sci., 2002, 57(4): 631-641.
- [7] Sotirchos S V. A distributed pore size and length model for porous media reacting with diminishing porosity[J]. Chem. Eng. Sci., 1993, 48(8): 1487-1502.
- [8] 刘煜, 孟令县. 多孔氧化钙孔结构特征的数学描述与分析[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(7): 145-149. Liu Yu, Meng Lingxian. The mathematical description and analysis on the characteristics of pore structure of porous calcium oxide [J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(7): 145-149.
- [9] 祁海鹰, 由长福. 蒸汽活化改善中温烟气脱硫的机理[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(7): 119-124. Qi HaiYing, You Changfu. Mechanism of improving the medium temperature FGD process by reactivating sorbents by steam

- [J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(7): 119-124.
- [10] 王春波, 陈鸿伟. 调质钙基脱硫剂硫化特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(12): 238-242.
Wang Chunbo, Chen Hongwei. Investigation on sulfation of modified Ca-based sorbent[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(12): 238-242.
- [11] Guo X Y. Monte carlo simulation of first-order diffusion-limited reaction within three-dimensions porous pellets[J]. Chinese J. Chem. Eng., 2003, 11(4): 472-476.
- [12] Borgwardt R H. Sintering of nascent calcium oxide[J]. Chem Eng Sci, 1989, 44(1): 53-63.
- [13] Duo Wenli, Laursen K. Crystallization and fracture: formation of product layers in sulfation of calcined limestone[J]. Powder Technology, 2000, 31(3): 154-167.
- [14] German R W, Munir Z A. Surface area reduction during isothermal sintering[J]. J. Am. Ceram.Soc, 1976, (59): 379-383.
- [15] Fekkai S. Fractal dimension segmentation: isolated speech recognition [J]. Fac. of Comp. Sci. and Engineering, 2000, 12(17): 29-33.
- [16] 缪明烽, 沈湘林. 直接预测脱硫剂煅烧产物孔隙分形维数的模型 [J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(2): 149-152.
Miao Mingfeng, Shen Xianglin. Model for direct predicting fractal dimension of porous CaO from calcinations calcium-based sorbents [J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(2): 149-152.

收稿日期: 2005-07-03。

作者简介:

王春波 (1973-), 男, 博士, 副教授, 从事洁净煤燃烧方面的研究;

李永华 (1968-), 男, 博士, 副教授, 从事燃烧数值模拟方面研究;

陈鸿伟 (1965-), 男, 博士, 教授, 从事洁净煤燃烧方面的研究。