

固定床内石灰石煅烧与传递过程的数值模拟

李明春, 田彦文, 翟玉春

(东北大学冶金物理化学所, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 将固态颗粒填料床视为由规则颗粒堆积而成的松散多孔介质, 在推导出传热控制机制下微元体综合速率的基础上, 采用局部热不平衡假设建立了一维固定床中石灰石热分解反应与传热、传质耦合的数学模型, 运用有效容积法对其离散求解, 并采用文献中实验数据对模型进行验证. 计算了不同条件下颗粒物料层内气体和固体骨架的温度场、产物气体浓度场以及固体转化率分布, 以得到多孔介质体系内固有化学反应时的传热传质规律. 研究结果对具有强吸热反应的固定床反应器的设计和运行具有一定的参考作用.

关键词: 石灰石; 多孔介质; 传热; 传质; 煅烧

中图分类号: TF01 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)02-0167-06

1 前言

多孔介质中的流动和传热在自然系统和工程实际中具有极为广泛的应用, 如地热能量系统、隔热系统、热交换设计、干燥系统、多相催化反应器、核废料处理等. 在过去的十几年, 局部热平衡假设被广泛应用于多孔介质传输现象的研究中^[1-5], 但局部热平衡假设使单相模型的适用性受到很大限制. Wakao 等^[6]的研究表明, 当流、固两相的热容和热导率有很大差异时, 各相的局部温度变化速率会明显不同. Vafai 等^[7]基于双相模型的研究指出流固相温度分布存在显著差别. Marafie 等^[8]运用非热平衡的双相模型来表示流体和固体的能量传输, 利用 Darcy-Forchheimer-Brinkman 模型来描述多孔介质内的流体传输, 得到流、固温度场的解析解和相关参数的影响规律. 虽然关于多孔介质内的传热传质现象已取得了许多重要结论, 但大多数都是针对多孔骨架为惰性物料的情况, 而对颗粒物料发生化学反应的多孔介质内的流动换热现象却少有报道. 胡国新等^[9]讨论了高温气体的渗流换热对煤热解反应和挥发分传质过程的影响, 但缺乏对化学反应的具体研究.

煅烧石灰石是一个被广泛应用于冶金工业和化工生产中的重要气固反应. 由于碳酸钙热分解是强吸热反应, 且有气体产物生成, 因而在分解速度较快的情况下, 需要外部供给大量的热, 并引起从反应界面向主气流的产物气体宏观体积流. 上述特点决定了在研究石灰石煅烧时不能忽略固体骨架与流体间的温度差, 而且必须考虑系统内化学反应与传热、传质的相互耦合作用. 本工作将固态颗粒填料床视为由规则颗粒堆积而成的松散多孔介质, 在推导出传热控制机制下微元体综合速率的

基础上, 采用局部热不平衡假设建立一维固定床中石灰石热分解反应与传热、传质耦合的数学模型, 并运用有效容积法对其离散求解. 通过改变入口渗流速度、颗粒尺寸和热交换系数等重要参数, 计算了不同条件下颗粒物料层内气体和固体骨架的温度场、产物气体浓度场以及固体转化率分布, 以得到多孔介质体系内固有化学反应时的传热传质规律.

2 物理数学模型

在推导模型时作如下基本假设: 总反应进程由传热速率控制; 传热过程是拟稳态过程; 未分解的碳酸钙核心温度保持一定, 且颗粒内部存在温度梯度; 气体为理想不可压缩气体. 在以上假定条件下, 可得主气流向颗粒表面的传热速率:

$$q_s = 4\pi r_s^2 h_f (T_b - T_s), \quad (1)$$

通过固体产物层的导热速率:

$$q_a = 4\pi \lambda_c r_s r_c (T_s - T_c) / (r_s - r_c), \quad (2)$$

反应界面上的化学反应吸热速率:

$$q_r = R_A \{ \Delta H \}. \quad (3)$$

根据串联进行过程速度自动调节原理以及阻力加和性原理, 可导出传热控制机制下单一颗粒热分解反应进程的综合速率表达式为

$$R_A = 4\pi r_s^2 (T_b - T_c) / \{ [1/h_f + r_s(r_s/r_c - 1)/\lambda_c] \Delta H \}. \quad (4)$$

根据 $R_A = -dG_A/dt = 4\pi r_c^2 (\rho_A/M_A) dr_c/dt$ 可推出固体转化率随时间、温度而变化的函数关系为

收稿日期: 2005-03-18, 修回日期: 2005-07-12

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 50174015)

作者简介: 李明春(1979-), 女, 黑龙江省绥化市人, 博士, 冶金物理化学专业, E-mail: liming-799@163.com; 田彦文, 通讯联系人.

$$\frac{M_A r_s^2}{\Delta H \rho_A} \int_0^t (T_b - T_c) dt = \frac{r_s^3 [1 - (r_c/r_s)^3]}{3h_f} + \frac{r_s^4 [1 - (r_c/r_s)^2]}{2\lambda_c} - \frac{r_s^4 [1 - (r_c/r_s)^3]}{3\lambda_c} \quad (5)$$

若以单颗粒为研究对象, 式(5)中 T_b 为常数, 但当以反应器为研究对象, T_b 是空间坐标和时间的连续函数, 即 $T_b = T_b(t, x)$, 所以式(5)中的 T_b 在积分号内出现。

对于颗粒堆积的多孔介质, 单位体积多孔介质孔隙内表面积为

$$S_v = 3(1 - \varepsilon)/r_s \quad (6)$$

利用式(6)可得多孔物料微元体的综合速率方程:

$$R_A^* = [3(1 - \varepsilon)/r_s] (T_b - T_c) / \left\{ [1/h_f + r_s(r_s/r_c - 1)/\lambda_c] \Delta H \right\} \quad (7)$$

令 $R_1 = 1/h_f + r_s(r_s/r_c - 1)/\lambda_c$, 则 R_1 的物理含义为主气流与颗粒间的传热阻力与产物层导热阻力之和。式(7)中的 T_b 和 r_s/r_c 都是空间坐标和时间的连续函数, 同时还与主气流中产物气体的浓度有关。

填充床内流、固相间的传热系数 h_f 可按下式计算^[10]:

$$h_f = k_f \left[2 + 1.1 Pr^{1/3} (\rho_f v d_p / \mu_f)^{0.6} \right] / d_p \quad (8)$$

在反应器中任取一微元体, 考虑传导(扩散)、对流及化学反应同时作用的情况, 根据式(7)得产物气体质量守恒方程为

$$\varepsilon \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = \varepsilon D \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} - \varepsilon v \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} + S_v (T_b - T_c) / \left\{ [1/h_f + r_s(r_s/r_c - 1)/\lambda_c] \Delta H \right\} \quad (9)$$

v_b 是床层颗粒间隙内的气体流速, 其大小由表观流速 v_b 和孔隙结构决定, $v = v_b/\varepsilon$ 。采用通常的压力沿床层线性分布的假设, 利用 Darcy 定律计算气体的表观流速:

$$v_b = -K \partial p / \partial x = -K (p_L - p_0) / L$$

渗透系数 $K = k/\mu_f$, 渗透率用厄冈关系式计算^[11]:

$$k = \varepsilon^3 d_p^2 / [150(1 - \varepsilon)^2]$$

主气流的能量守恒方程为

$$\varepsilon \frac{\partial (\rho C_p T_b)}{\partial t} = \varepsilon k_f \frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \varepsilon v \frac{\partial (\rho C_p T_b)}{\partial x} - S_v \frac{T_b - T_c}{1/h_f + r_s(r_s/r_c - 1)/\lambda_c} - S_v \frac{C_{p,CO_2} (T_b - T_c)^2}{[1/h_f + r_s(r_s/r_c - 1)/\lambda_c] \Delta H} \quad (10)$$

根据式(1)和(2)可求出固体颗粒表面温度 T_s :

$$T_s = \frac{h_f T_b + \left\{ \lambda_c r_c / [r_s (r_s - r_c)] \right\} T_c}{h_f + \lambda_c r_c / [r_s (r_s - r_c)]} \quad (11)$$

式(10)右端第3项表示由热分解反应而吸收的热量, 第4项表示产物气体流所吸收的热量。考虑到多孔介质传递过程的复杂多变性, 需对式(9)和(10)无量纲化。定义无量纲变量 $C^* = C_{CO_2}/\rho$, $\bar{t} = tD/L^2$, $\bar{x} = x/L$, $T^* = T_b/T_{in}$, 可得产物气体的无量纲守恒方程:

$$\frac{\partial C^*}{\partial \bar{t}} = D \frac{\partial^2 C^*}{\partial \bar{x}^2} - \frac{vL}{D} \frac{\partial C^*}{\partial \bar{x}} + \frac{S_v T_m L^2}{\varepsilon \rho D} \frac{T^* - T_c/T_m}{[1/h_f + r_s(r_s/r_c - 1)/\lambda_c] \Delta H} \quad (12)$$

混合气体的热容 C_p 可写为

$$C_p = (1 - C^*) C_{p,d} + C^* C_{p,CO_2} \quad (13)$$

则孔隙内气体的无量纲能量方程为

$$\frac{\partial \left[(1 - C^*) C_{p,d} + C^* C_{p,CO_2} \right] T^*}{\partial \bar{t}} = \frac{k_f}{D \rho} \frac{\partial^2 T^*}{\partial \bar{x}^2} - \frac{vL}{D} \frac{\partial \left[(1 - C^*) C_{p,d} + C^* C_{p,CO_2} \right] T^*}{\partial \bar{x}} - \frac{S_v L^2}{\varepsilon D \rho} \frac{T^* - T_c/T_m}{[1/h_f + r_s(r_s/r_c - 1)/\lambda_c]} - \frac{S_v L^2 T_m C_{p,CO_2}}{\varepsilon D \rho} \frac{(T^* - T_c/T_m)^2}{[1/h_f + r_s(r_s/r_c - 1)/\lambda_c] \Delta H} \quad (14)$$

边界条件和初始条件为 $C_{CO_2}(0, t) = 0$, $[\partial C_{CO_2}(x, t)/\partial x]_{x=L} = 0$, $T_b(0, t) = T_{in}$, $[\partial T_b(x, t)/\partial x]_{x=L} = 0$, $C_{CO_2}(x, 0) = 0$, $T_b(x, 0) = T_c$, $r_c(x, 0) = r_s$, $T_c = 1163 \text{ K}$ 。

3 数值求解

本工作采用隐式有效容积法对上述模型进行离散求解, 该方法可对离散方程的守恒性、迁移性、扩散性做细致的分析^[12]。为了避免解的震荡, 并使离散方程能同时反映扩散和对流的作用, 采用 Spalding^[13]建议的混合格式, 文献[12]和[14]证明了采用此混合格式的有效性。

离散后的浓度方程组和温度方程组相互耦合, 不能独立求解, 采用 Gauss-Seidel 迭代法编程求解, 迭代收敛条件为

$$| [T^*(x_i, t_{n+1})]^{i+1} - [T^*(x_i, t_{n+1})]^i | \leq 10^{-6}$$

$$| [C^*(x_i, t_{n+1})]^{i+1} - [C^*(x_i, t_{n+1})]^i | \leq 10^{-6}$$

数值求解过程中, 时间步长和空间步长选取为 $\Delta x =$

0.0003 m, $\Delta t=6$ s, 得到与网格无关的解.

4 结果分析与讨论

计算中各常量取值如下^[15,16]: $C_{p,d}=27.972$ J/(mol·K), $C_{p,CO_2}=44.31$ J/(mol·K), $k_f=0.072$ W/(m·K), $D=3.05\times 10^{-4}$ m²/s, $\rho=1.25$ kg/m³, $\rho_A=2.47\times 10^3$ kg/m³, $\lambda_c=0.53$ W/(m·K), $\Delta H=161.91$ kJ/mol.

采用文献[15]中图 12 的实验条件进行数值模拟, 实验中单个石灰石球形颗粒在 CO₂ 气氛中预热到 800 °C, 然后在指定温度的 Ar 气中焙烧. 对于石灰石颗粒直径大致在 4 cm 或更大时, 中心温度 T_c 几乎保持 890 °C 不变^[15]. 图 1 为应用式(5)计算得到的石灰石煅烧速率与文献中的实验数据的比较, 其中实线代表数值计算结果, 符号代表实验测量结果. 由图可见, 二者符合较好.

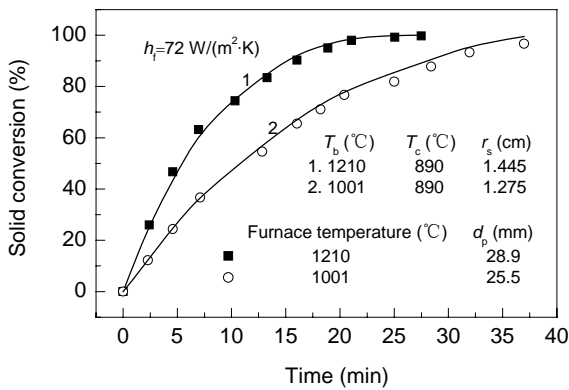


图 1 实验数据与计算结果的比较
Fig.1 Comparison of the calculated results with the experimental results of calcination of limestone spheres at atmospheric pressure in argon

为研究热分解化学反应与多孔介质中传热、传质耦合作用规律, 利用本工作所建立的数学模型计算不同条

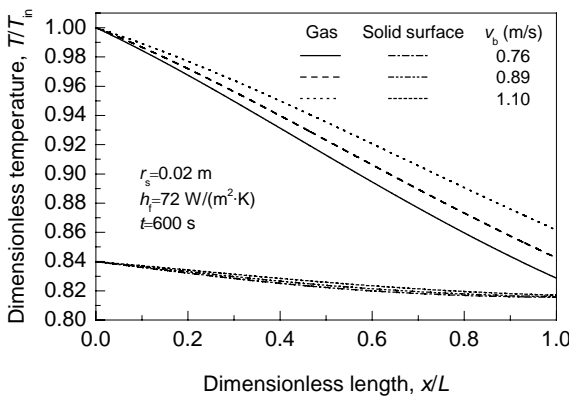


图 2 对流速度对气、固温度场的影响
Fig.2 Effect of convective velocity on the temperature field for gas and solid matrix

件下反应器内颗粒物料中的气体温度分布、产物气体浓度分布以及固体颗粒转化程度, 计算结果如图 2~9 所示, 各图中 $L=0.15$ m, $T_{in}=1373$ K, $\epsilon=0.32$.

图 2 表示入口端渗流速度变化时, 反应器中孔隙间气体及固体物料层的温度分布. 由图可知, 在反应器上游, 气体与固体骨架间的温度分布差别很大, 两相间的温度差随气体向下游的传递而逐渐缩小, 即离反应器出口越近, 体系越接近局部热平衡状态. 增大入口渗流速度, 气、固两相温度场都相应升高, 固体物料转化率增大(图略), 而产物气体的浓度下降(图 3). 这是因为入口渗流速度越大, 由气体从入口带入反应器中的热量越多, 从而使反应器内气体温度场升高, 热分解反应速率和固体转化率增大, 但同时通过气体对流而传出反应器的产物气体也增多, 故产物气体浓度场反而下降.

图 4 表示气体和固体颗粒间传热系数 h_f 对发生热分解反应的填充床内气、固两相温度场的影响规律. 由图可知, 随着 h_f 值的增大, 气体温度下降, 固体物料温度升高, 两相间的温度差减小. 这表明, 在其他参数相同的条件下, h_f 越大, 气体传给固体物料的热量越多, 热分解速率加快, 使产物气体浓度升高(图 5), 气、固两相的温度差减小, 固体转化率增大.

颗粒大小对颗粒物料层内的气、固温度场以及产物气体浓度场有很大影响. 增大颗粒尺寸, 则多孔介质内发生分解反应的固体总表面积减小, 导致热分解速率降低, 热分解反应和产物气体温度升高所需的热量减少, 如图 6, 7 所示. 此时反应器内的气、固温度分布随固体颗粒半径的增大而升高, 产物气体浓度随颗粒半径的增大而降低.

图 8, 9 表示的是气体、固体表面温度 T_s 分布和固体物料转化程度随时间的变化. 由图可知, 气、固温度

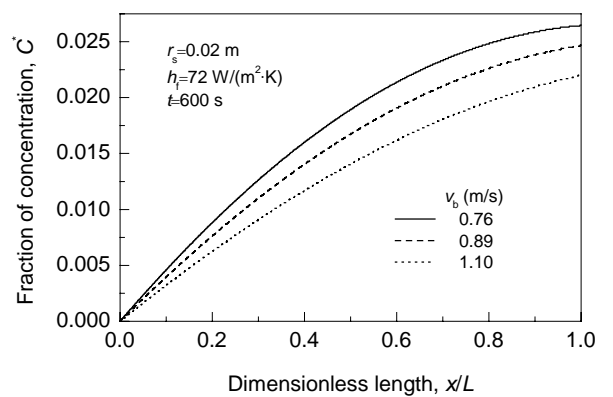


图 3 产物气体浓度场随对流速度的改变
Fig.3 Effect of convective velocity on the concentration field of product gas

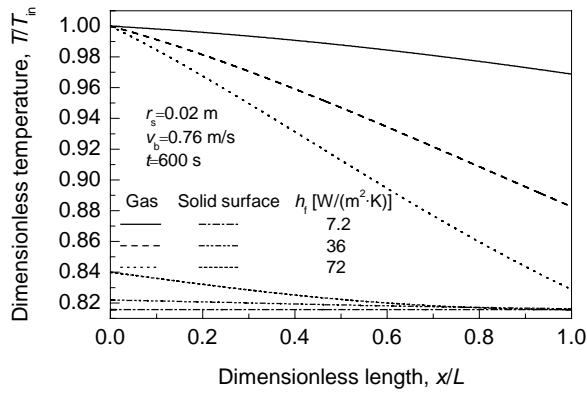


图4 传热系数对气、固温度场的影响
Fig.4 Effect of heat transfer coefficient on the temperature field

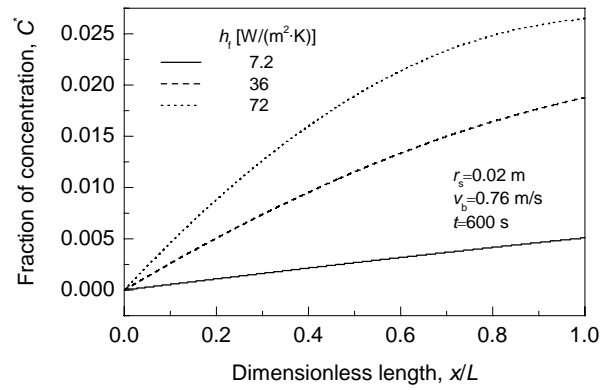


图5 传热系数对产物气体浓度场的影响
Fig.5 Effect of heat transfer coefficient on the concentration field of product gas

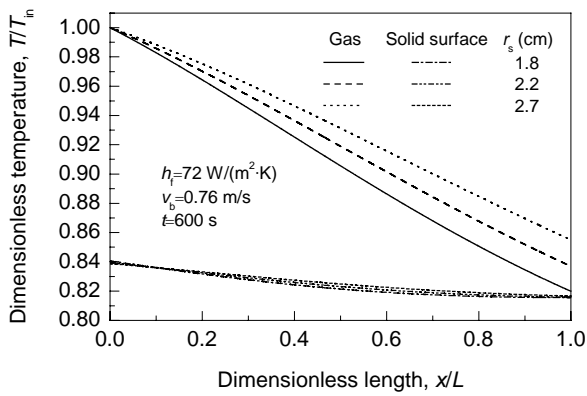


图6 温度场随颗粒尺寸的变化
Fig.6 The variation of temperature field with the particle radius

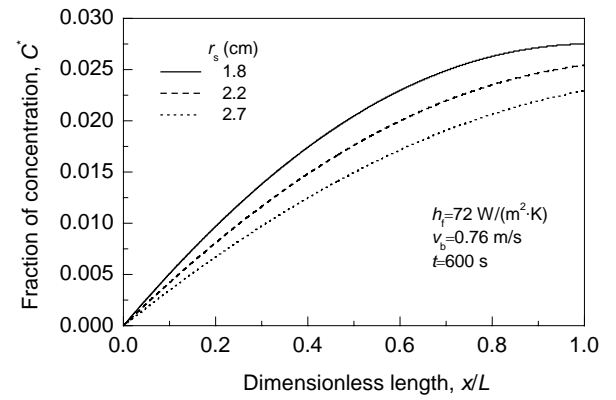


图7 产物气体浓度场随颗粒半径的变化
Fig.7 The variation of concentration field of product gas with the particle radius

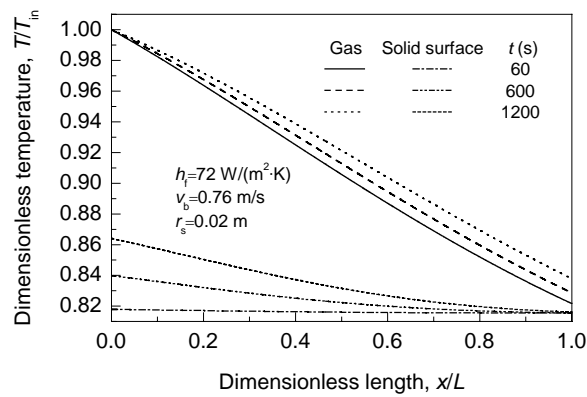


图8 温度场随时间的变化
Fig.8 The variation of the temperature of gas with time

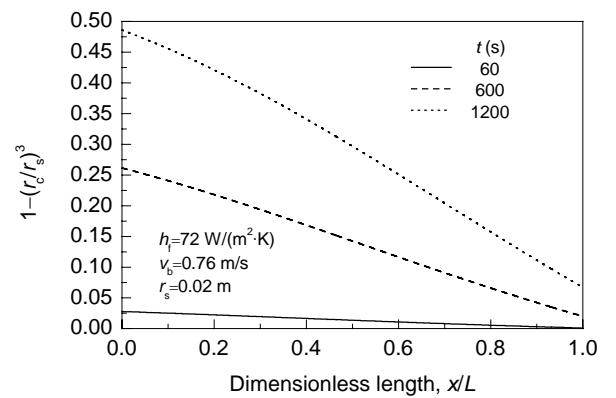


图9 石灰石煅烧程度随时间的变化
Fig.9 The variation of the fractional conversion of solid matrix with time

场及固体转化率分布都随时间的延长而逐渐上升，且固体骨架的温度在反应器入口端随时间变化的速度较快，

这是因为入口端固体物料的转化率较高(图 9)，未反应核缩小较快，产物层较厚，颗粒内部温度梯度较高。

5 结论

本工作采用局部热不平衡假设建立了一维固定床中石灰石热分解反应与传热、传质耦合的数学模型, 并与文献中的单颗粒实验结果进行比较, 二者吻合较好。经计算分析可知, 在研究石灰石煅烧时不能忽略固体骨架与流体间的温度差。入口渗流速度、时间、气流和颗粒间传热系数及固体颗粒尺寸是影响系统反应特性的重要参数。增大入口渗流速度将使气、固两相温度场都相应升高, 固体物料转化率增大, 产物气体的浓度分布下降。随着传热系数 h_f 值的增大, 气体和固体物料间的温度差减小。反应器内的气、固温度分布随固体颗粒半径的增大而升高, 产物气体浓度随颗粒半径的增大而降低。通过控制上述参数, 可得到对固体骨架发生强吸热反应时填充床内传递规律的基本认识, 研究结果对固定床反应器的设计和运行具有一定的参考作用。

符号表:

C^*	气体中 CO_2 组分的质量分数
C_{CO_2}	孔隙内气体中产物气体的浓度 (kg/m^3)
C_p	混合气体的热容 [$\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
C_{p,CO_2}	气体的热容 [$\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
$C_{p,d}$	气流中惰性气体的热容 [$\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
d_p	固体颗粒直径 (m)
D	气体在多孔介质内的有效扩散系数 (m^2/s)
G_A	固体反应物 A 的物质的量 (mol)
ΔH	碳酸盐分解反应热 (kJ/mol)
h_f	气体与颗粒表面间的传热系数 [$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$]
k	渗透率 (m^2)
K	渗透系数 ($\text{m}^3\cdot\text{s}/\text{kg}$)
k_f	气体的导热系数 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]
L	反应器长度 (m)
M_A	碳酸钙分子量 (g/mol)
p	压力 (Pa)
p_0	反应器入口处压力 (Pa)
p_L	反应器出口处压力 (Pa)
Pr	普朗特准数
q_d	固体产物层传到反应界面的热通量 (W)
q_r	化学反应所消耗的热通量 (W)
q_s	主气流向颗粒表面传递的热通量 (W)
r_c	未反应核半径 (m)
r_s	颗粒初始半径 (m)
R_A	单颗粒热分解反应速率 (mol/s)
R_A^*	多孔物料微元体的综合速率 [$\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$]
S_V	单位体积多孔介质的有效孔隙内表面积 (m^2)
t	时间坐标 (s)
\bar{t}	无因次时间坐标
T_b	孔隙内流动的主气流温度 (K)
T_c	未分解的碳酸盐核心温度 (K)
T_{in}	入口处加热气体的温度 (K)
T_s	颗粒表面温度 (K)
v	孔隙内气体流速 (m/s)

v_b	气体表观流速 (m/s)
x	反应器长度坐标 (m)
\bar{x}	无因次长度坐标
ρ	入口加热气体的密度 (kg/m^3)
ρ_A	石灰石的密度 (kg/m^3)
ρ_f	气体密度 (kg/m^3)
λ_c	固体产物层的导热系数 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]
μ_f	流体粘度 [$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$]
ε	孔隙率

参考文献:

- [1] Cheng P. Heat Transfer in Geothermal Systems [J]. Adv. Heat Transfer, 1978, 14: 1-105.
- [2] Rees D A S, Vafai K. Darcy-Brinkman Free Convection from a Heated Horizontal Surface [J]. Numer. Heat Transfer A, 1999, 35: 191-204.
- [3] Kim S J, Vafai K. Analysis of Natural Convection about a Vertical Plate Embedded in a Porous Medium [J]. Int. J. Heat Mass Transfer, 1989, 4: 665-677.
- [4] Whitaker S. Improved Constraints for the Principle of Local Thermal Equilibrium [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30: 983-997.
- [5] Whitaker S. Local Thermal Equilibrium: An Application to Packed Bed Catalytic Reactor Design [J]. Chem. Eng. Sci., 1986, 41: 2029-2039.
- [6] Wakao N, Funazkri T. Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds [J]. Chem. Eng. Sci., 1978, 33: 1375-1384.
- [7] Vafai K, Sozen M. Analysis of Energy and Momentum Transport for Liquid Flow through a Porous Bed [J]. ASME J. Heat Transfer, 1990, 112: 690-699.
- [8] Marafie A, Vafai K. Analysis of Non-darcian Effects on Temperature Differentials in Porous Media [J]. Int. J. Heat Mass Transfer, 2001, 44: 4401-4411.
- [9] 胡国新, 刘雅琴, 王明磊. 固定床中热气体非稳态渗流传热与煤热解过程 [J]. 化工学报, 2001, 52(11): 993-999.
- [10] Amiri A, Vafai K. Analysis of Dispersion Effects and Non-thermal Equilibrium, Non-darcian, Variable Porosity Incompressible Flow through Porous Media [J]. Int. J. Heat Mass Transfer, 1994, 37: 939-954.
- [11] Ergun S. Fluid Flow through Packed Columns [J]. Chem. Eng. Prog., 1952, 48: 89-94.
- [12] Patankar S V. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow [M]. New York: McGraw-Hill Book Co., 1980. 142-145, 165-168.
- [13] Spalding D B. A Novel Finite Difference Formulation for Differential Expressions Involving Both First and Second Derivatives [J]. Int. J. Numer. Meth. Eng., 1972, 4: 551-559.
- [14] Tao W Q, Sparrow E M. Transportive Property and Convective Numerical Stability of the Steady-state Convection-Diffusion Finite Difference Equation [J]. Numer. Heat Transfer, 1987, 11: 491-497.
- [15] Turkdogan E T, Olsson R G, Wriedt H A, et al. Calcination of Limestone [J]. Trans. Soc. Min. Eng. AIME, 1973, 254: 9-21.
- [16] 鞭岩, 森山昭. 冶金反应工程学 [M]. 蔡志鹏, 谢裕生, 译. 北京: 科学出版社, 1981. 286-287.

Numerical Simulation of Calcination of Limestone and Transport Process in a Packed Bed

LI Ming-chun, TIAN Yan-wen, ZHAI Yu-chun

(Institute of Metallurgy Physical Chemistry, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract: On the basis of the derived overall rate of decomposition in representative elementary volume in the heat transfer controlled regime, a one-dimensional mathematical model for the calcination of limestone coupled with heat and mass transfer in a packed bed was established by applying local thermal non-equilibrium assumption. Adopting a finite volume method to solve this model numerically, the mathematical model was validated by comparison with single particle experiment in the literature. The gas temperature and solid matrix temperature profiles, the concentration profile of product gas as well as the distribution of the fractional conversion of solid reactant were predicted under various conditions. The results are useful in the conceptual design and operation of packed bed reactor that is involved with strongly endothermic reactions.

Key words: limestone; porous media; heat transfer; mass transfer; calcination