

# 煅烧石灰石过程中团聚体颗粒内的晶粒融合现象分析

尚建宇, 王松岭, 王春波, 宋春常

(华北电力大学能源与动力工程学院, 河北省 保定市 071003)

## The Grain Amalgamation Phenomenon and Its Influence Within Calcination Limestone Aggregate Particle

SHANG Jian-yu, WANG Song-ling, WANG Chun-bo, SONG Chun-chang

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

**ABSTRACT:** There is the phenomenon of grain amalgamation within the limestone aggregate during calcining. The process of CaO grain aggregation and amalgamation at the three dimension space were investigated, and the computer simulation via 3-dimension conglutination equation was carried on, which figures were compared with scanning electron microscope (SEM) picture. The result shows that the grain amalgamation happen among CaO grains during the limestone high-temperature calcining process. The influence on CaO particle micro-structure characteristics from those amalgamations was analyzed while the experiment datas were provided. It is shown that the grain amalgamation can result in the reducing of fractal dimension and porosity and surface area, the desulphurization reaction efficiency will be losted certainly.

**KEY WORDS:** desulphurization; limestone; aggregate; grain amalgamation; fractal; three dimension

**摘要:** 针对石灰石煅烧过程中存在的晶粒融合现象, 从三维空间角度认识 CaO 晶粒聚集融合形成团聚体的过程, 建立三维空间黏附方程并进行计算机模拟, 模拟结果与扫描电镜照片比较表明: 石灰石在高温煅烧过程中, CaO 晶粒间存在融合现象。结合压汞分析仪实验数据, 通过分析晶粒融合对团聚体颗粒微观结构特性的影响, 发现晶粒融合会导致

CaO 颗粒分形维数、孔隙率、比表面积的降低, 从而影响脱硫剂的脱硫反应效率。

**关键词:** 脱硫; 石灰石; 团聚体; 晶粒融合; 分形; 三维

## 0 引言

在火力发电厂中, 炉内喷钙技术是常用的有害气体脱除方法, 石灰石是主要的干法脱硫剂<sup>[1-5]</sup>。在炉内, 石灰石煅烧后会释放 CO<sub>2</sub> 形成大量的微小 CaO 晶粒<sup>[6-8]</sup>, 这些小晶粒高温状态下在自身引力和表面张力的作用下, 收缩成球状。大量的小晶粒并非孤立存在<sup>[9]</sup>, 而是随着煅烧时间的增长, 在晶粒间相互引力作用下不断黏附聚集, 并形成大量尺寸不同的团聚体<sup>[10]</sup>。图 1 所示为石灰石 1 000 °C 煅烧 10 min 颗粒扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)照片。分析 CaO 晶粒团聚过程可有两种方式: 一种是点接触方式, 即将微小晶粒视为刚性球体<sup>[11]</sup>; 一种是晶粒融合方式, 晶粒间发生离子扩散导致颈部融合并损失掉一部分体积<sup>[12]</sup>。在过去的研究中, 由于对 CaO 颗粒微观结构形成机制的忽视, 一般将这些团聚体看作一个致密球体, 即收缩核模型<sup>[13-16]</sup>, 研究结果误差较大<sup>[17]</sup>。也有很多学者利用

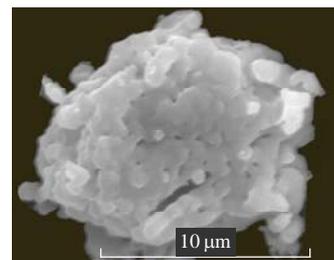


图 1 石灰石煅烧颗粒 SEM 照片  
Fig. 1 Limestone calcination particle

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(50606009); 教育部高等学校博士点专项基金项目(20070079006); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0770); 教育部科学技术研究重点项目(109044)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50606009); Project Supported by Special Scientific and Research Funds for Doctoral Speciality of Institution of Higher Learning(20070079006); Project Supported by Program for New Century Excellent Talents in University(NCET-08-0770); Key Project Supported by the Ministry of Education in China(109044).

孔隙模型<sup>[18-20]</sup>对颗粒团聚体进行研究，而没有考虑这些颗粒内部的大量内部孔隙的形成原因。

收缩核模型和孔隙模型都偏离了颗粒内部微观结构形成的本质机制，会造成分析误差；另外，关于石灰石颗粒微观结构的研究手段，缪明烽等<sup>[21]</sup>引入了分形理论，但局限于二维空间<sup>[22]</sup>，因此缺乏对团聚体生长过程及机制的全方位认识。本文参考晶粒-晶粒模型观点<sup>[23]</sup>，针对石灰石烧结过程中存在的晶粒融合现象，从三维空间角度认识 CaO 晶粒聚集融合形成团聚体的过程，通过建立三维空间黏附方程进行计算机模拟，结合压汞分析仪试验数据，分析晶粒融合对团聚体颗粒微观结构特性的影响。

### 1 晶粒团聚融合几何模型

为了建立 CaO 球状晶粒在三维立体空间中团聚融合的几何模型，先研究煅烧过程中最简单的点接触团聚情况。采用动态 Monte-Carlo 方法的基本原理，即：在空间释放 1 个称为“种子”的晶体粒子，其他称之为“黏附粒子”的 CaO 晶粒会与“种子”发生烧结黏附；然后，开始释放第 2 个粒子，即第 1 个“黏附粒子”；随后，释放第 2 个“黏附粒子”，随机与前 2 个粒子黏附；依次释放更多的晶粒，重复以上过程，便可形成基于点接触形式的晶粒团聚体。这种数理方法不同于受限凝聚扩散的数理方法<sup>[24]</sup>。如图 2 所示。假设球体粒子  $b_1$  为种子晶粒，球径为  $r$ ， $c_1$  为球心； $B_1$  为以  $c_1$  为球心、半径为  $R=2r$  的扩展球体； $S_1$  为球体  $B_1$  的球面；球体粒子  $b_2$  为第 1 个黏附粒子，在任意角度上随机与粒子  $b_1$  黏附相切，粒子  $b_2$  的球心空间坐标满足  $c_2 \in S_1$ ，即：黏附粒子  $b_2$  的球心  $c_2$  的空间坐标随机分布于球面  $S_1$  上面，球体  $B_2$  是以  $c_2$  为球心、半径为  $R=2r$  的扩展球体，曲面  $S_2$  为球体  $B_2$  的球面；那么，第 2 个黏附粒子  $b_3$  的黏附过程就要复杂一些，因为先不考虑晶粒融合，所以粒子  $b_3$  随机地与  $b_1$  或者  $b_2$  相切，但 3 个球体不能够相交，于是球心坐标  $c_3$  点的

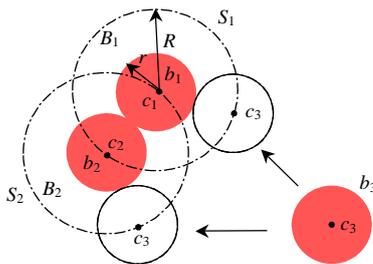


图 2 晶粒点接触几何模型

Fig. 2 Geometrical model of grian point conglutination

空间位置应该满足条件： $c_3 \in (S_1 \cup S_2)$ ，且  $c_3 \notin (B_1 \cap B_2)$ ，即：黏附粒子  $b_3$  的球心  $c_3$  点随机分布于球体  $B_1$  和球体  $B_2$  相交形成的空间体的外表面上。按照以上模型，更多的黏附粒子遵守欧式几何空间规律进行点接触自由团聚。故广义形式的球状晶粒黏附方程可以表示为向量形式：

$$c_{i+1} = c_i + R \tag{1}$$

式中应该满足条件  $c_{i+1} \in (S_1 \cup S_2 \cup S_3 \cup \dots \cup S_i)$ ，且  $c_{i+1} \notin (B_1 \cap B_2 \cap B_3 \cap \dots \cap B_i)$ 。随煅烧的进行，出现烧结<sup>[10]</sup>，团聚体中初始时以点接触形式相接触的晶粒，不断发生颈部融合并变形<sup>[25]</sup>，中心距减小，这就是晶粒融合现象。该过程中晶粒的形状变化示意图如图 3。图 3 中所示晶粒特征尺寸的几何关系为

$$r_i = \sqrt{r^2 - x^2} \tag{2}$$

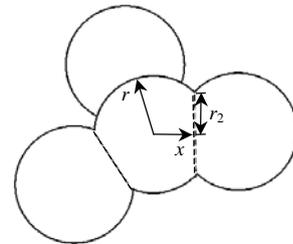


图 3 晶粒融合

Fig. 3 Amalgamation of grains

在烧结过程中之所以会出现某个晶粒和其他晶粒相融合的部分，是由于固态离子扩散<sup>[26]</sup>，晶粒球体形状基本保持不变，可以理解为该晶粒被切掉了 1 个球冠的体积  $V'_{ball}$ ，则：

$$V'_{ball} = \pi h^2 (r - h/3) \tag{3}$$

式中球冠的高度

$$h = r - x \tag{4}$$

则可推导出考虑晶粒融合的三维空间黏附方程：

$$c_{i+1} = c_i + R - 2h \tag{5}$$

### 2 融合系数

由式(4)推出：

$$h = r - r \cos \beta \tag{6}$$

式中  $\beta$  为球冠的特征夹角，晶粒的融合并非无限度， $\beta$  角可设定最大为  $45^\circ$ ，则球冠高度变为

$$h_0 = r[1 - \cos(\pi/4)] \tag{7}$$

$h_0$  为特征高度。设

$$\varphi = h/h_0 = vt/h_0 \tag{8}$$

式中  $\varphi$  定义为晶粒融合系数，用于从几何角度反映表征 2 晶粒间的融合程度； $v$  为晶粒融合速度； $t$  为融合时间。石灰石煅烧晶粒的融合属于固态离子

扩散的结果<sup>[27]</sup>, 利用绝对反应速度理论的方法, 离子缺陷移动速率  $v$  符合 Arrhenius 关系, 故

$$v = v_0 \exp[-Q/(RT)] \quad (9)$$

代入式(8), 得

$$\varphi = \frac{v_0 t \exp[-Q/(RT)]}{h_0} \quad (10)$$

式中:  $v_0$  为频率因子;  $Q$  为固态离子扩散的活化能;  $R$  为气体常数。  $\ln \varphi$  与  $1/T$  呈线性关系, 即温度越高, 固态离子扩散的速度越快, 晶粒融合系数也就越大, 因此, 从几何角度, 不同的融合系数可用来分析不同温度对晶粒融合程度的影响。

团聚体因晶粒融合而减少的总体积为

$$V'_a = \sum V'_{ball} \quad (11)$$

则损失掉的体积折合为晶粒数

$$N'(r) = \frac{V'_a}{V_{ball}} \cdot \delta \quad (12)$$

式中  $\delta$  为每个晶粒可发生晶粒融合的次数, 在图 3 中  $\delta=3$ 。

### 3 晶粒团聚过程的模拟

式(10)通过温度和融合系数, 建立了几何模型与反应动力学模型之间的关系。通过图 4 模拟算法, 针对图 2 和图 3 粒子释放和融合过程, 在 Matlab 软件平台上, 利用式(1)的点接触黏附方程, 模拟团聚晶粒数量分别为 5、10、50、100、200、500 的自由团聚的动态过程, 如图 5 所示。团聚晶粒数量

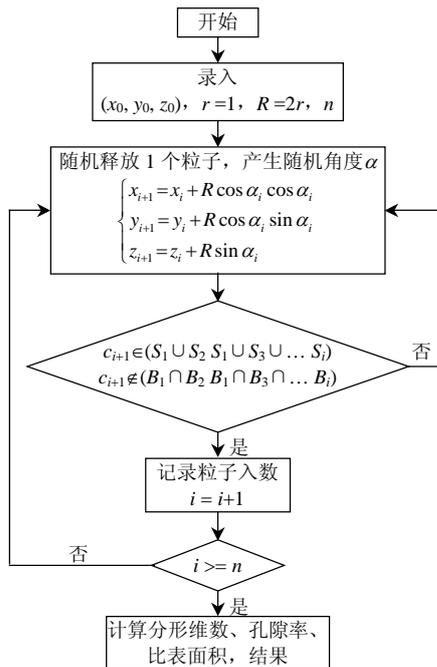


图 4 模拟算法结构框图

Fig. 4 Program structure of simulation

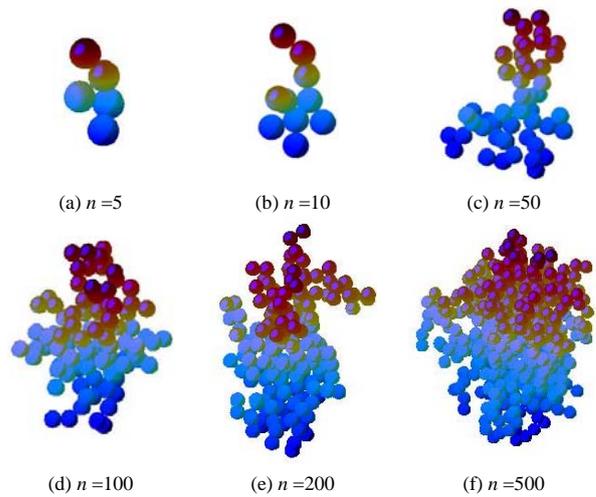


图 5 点接触方式团聚模拟

Fig. 5 Simulation of aggregation by point amalgamation

的变化会导致微观结构的变化, 如颗粒回转半径、孔隙率、分形维数等。在团聚晶粒数量一定的情况下, 不同的融合系数同样也会对团聚体结构特性产生影响。利用式(5)的融合黏附方程, 模拟 30 个粒子不同融合系数的团聚情况, 融合系数分别取 0, 0.2、0.4、0.6、0.8、1, 如图 6 所示, 图中融合系数等于 1 的情况, 更能真实地反映图 1 中晶粒团聚体 SEM 实验照片形状。可见, 与点接触融合方式相比较, 考虑晶粒融合的自由团聚模型更利于分析煅烧石灰石的结构特性。

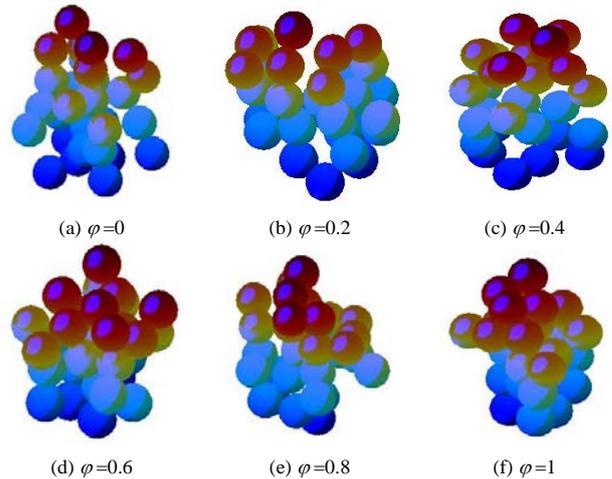


图 6 晶粒融合团聚模拟

Fig. 6 Simulation of aggregation by grian amalgamation

### 4 融合现象对团聚体微观结构的影响

#### 4.1 分形维数与融合系数的关系

分形维数可定量描述石灰石煅烧后形成的 CaO 晶粒团聚体微观结构的复杂程度, 其团聚体的分形维数服从规律<sup>[28]</sup>:

$$D_f = \log N(r) / \log(R_g) \quad (13)$$

式中： $D_f$ 为豪斯多夫分形维数； $R_g$ 为回转半径； $N(r)$ 为该回转半径对应的球径为  $r$  的晶粒数量。考虑式(12)，式(13)变为

$$D_f = \log[N(r) - N'(r)] / \log R_g \quad (14)$$

对图 6 中的团聚体计算分形维数结果如图 7 所示，分形维数随融合系数呈现下降趋势。

在 850、900、950、1000 和 1100 °C 条件下煅烧石灰石，石灰石平均粒径 31.4 μm，煅烧时间 10 min，将煅烧产物用 PoreMaster-60 型压汞仪进行维数测定，加压范围为 0~60 000 psi(0~414 MPa)，图 8 为压汞仪实验数据。实验结论与计算机模拟实验获得的结论基本一致，即随温度呈下降趋势，融合系数减小，分形维数降低。比较 2 图中的曲线，压汞仪分形维数数值偏低和曲线形状不同的原因主要是不可进入孔隙的存在所导致，但分形维数降低的趋势是一致的。

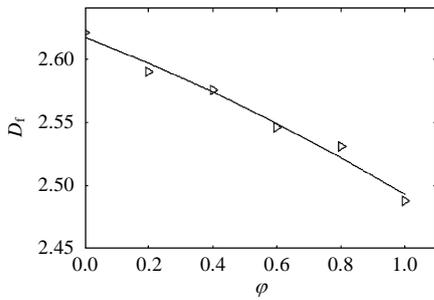


图 7 分维数的计算值

Fig. 7 Calculation values of fractal dimension

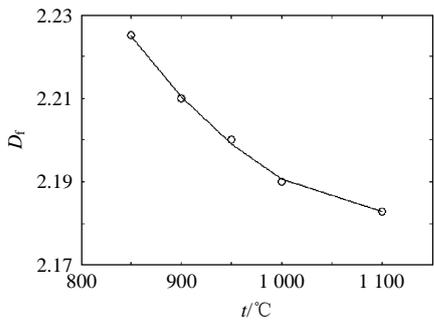


图 8 分维数的实验值

Fig. 8 Experiment values of fractal dimension

另外，烧结时间延长，团聚晶粒数量的增加，会导致分形维数增大；而同时也伴随着晶粒间融合程度的加深，导致分形维数减小(如图 7)。这是一个复杂矛盾的混合过程。

#### 4.2 孔隙率与融合系数的关系

描述团聚体结构特性的另外一个重要参数是孔隙率<sup>[29]</sup>。定义式为

$$\varepsilon = V_{\text{pore}} / V_g \quad (15)$$

式中： $V_g$ 为回转半径为  $R_g$  的球体体积； $V_{\text{pore}}$ 为孔总容积，且

$$V_{\text{pore}} = V_g - V_a \quad (16)$$

式中  $V_a$ 为团聚体的实际体积：

$$V_a = \sum V_{\text{ball}} - \sum V'_{\text{ball}} \quad (17)$$

即：团聚体的实际体积等于晶粒体积的总和减去损失的球冠体积。结合式(15)~(17)，并代入式(3)、(7)，可得：

$$\varepsilon = \frac{V_g - [\sum V_{\text{ball}} - \sum \pi r_i^3 (1 - \cos \beta)^2 (1 - \frac{1 - \cos \beta}{3} \varphi) \varphi^2]}{V_g} \quad (18)$$

对图 6 中模拟结果进行数据处理获得孔隙率情况如图 9 所示。图 10 为压汞仪实验数据。可见，伴随着晶粒融合程度的加深，孔隙率呈减小趋势，不利于 SO<sub>2</sub> 气体分子进入颗粒内部进行固硫反应<sup>[29]</sup>。

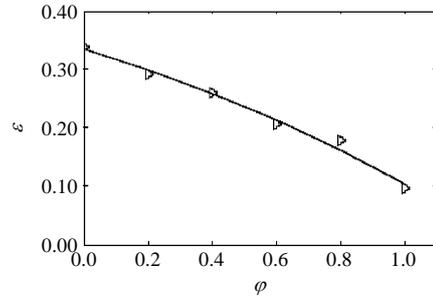


图 9 孔隙率的计算值

Fig. 9 Calculation values of porosity

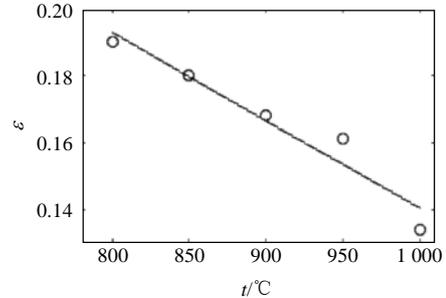


图 10 孔隙率的实验值

Fig. 10 Experiment values of porosity

#### 4.3 比表面积与融合系数的关系

比表面的定义<sup>[29]</sup>为

$$S_p = S / M = \sum s_i / \sum m_i \quad (19)$$

对于点接触形式的团聚体，根据图 2 基本假设，有  $s_1 = s_2 = \dots = s_i$ ， $m_1 = m_2 = \dots = m_i$ ，所以其比表面积应该是一定的，这与实际情况是不符合的，这也体现出在研究团聚体的过程中考虑晶粒融合的重要性，因此，需要考虑损失的球冠面积  $s'_{\text{ball}}$ ，则有

$$S_p = \frac{\sum s_i - \sum s'_{\text{ball}} \delta}{\sum m_i} \quad (20)$$

式中

$$s'_{\text{ball}} = 2\pi rh = 2\pi r^2 [1 - \cos \beta] \varphi \quad (21)$$

计算机模拟比表面与压汞仪实验数据分别见图 11、12。可见，煅烧温度过高时，随着融合程度的不断加深，可发生脱硫化学反应的比表面积呈减小趋势，脱硫剂的脱硫效率将会大幅降低。

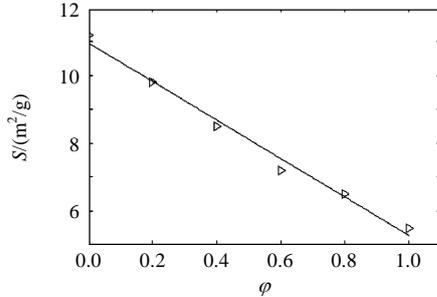


图 11 比表面积的计算值

Fig. 11 Calculation values of surface area

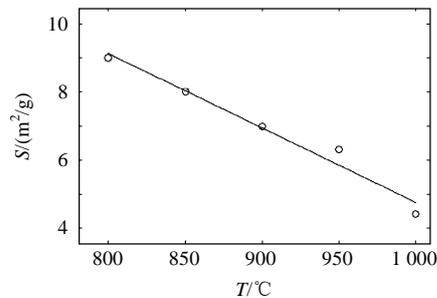


图 12 比表面积的实验值

Fig. 12 Experiment values of surface area

## 5 结论

1) 石灰石在高温煅烧过程中，CaO 晶粒内部存在晶粒融合现象。

2) 考虑晶粒融合的自由团聚模型能够比较真实地反映颗粒微观结构变化情况。

3) 晶粒融合会导致 CaO 颗粒分形维数、孔隙率、比表面积的降低，从而影响脱硫剂的脱硫效率。

## 参考文献

- [1] Hartman M, Coughlin R W. Reaction of sulfur dioxide with limestone and the grain model[J]. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1976, 22(2): 490-498.
- [2] Irfan A, Giilsen D. Calcination kinetics of high purity limestones [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 83(22): 131-137.
- [3] 王春波, 陈鸿伟, 吉云. 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, Ji Yun. Investigation on sulfation of modified CA-based dorbent[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(12): 238-242(in Chinese).
- [4] 杨天华, 周俊虎, 李润东. 固硫中间产物 CaS 生成反应动力学研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(23): 104-108.  
Yang Tianhua, Zhou Junhu, Li Rundong. Kinetics for formation of CaS as sulphur intermediate retention[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(23): 104-108(in Chinese).
- [5] 颜岩, 彭晓峰, 王补宣. 循环流化床内烟气脱硫模拟分析[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(11): 173-177.  
Yan Yan, Peng Xiaofeng, Wang Buxuan. Investigation on flue gas desulfurization in a circulating fluidized bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(11): 173-177(in Chinese).
- [6] Georgakis C, Chang C W, Szekely J, et al. A changing grain size model for gas reaction[J]. Chemical Engineering Science, 1979, 34(1): 1072-1077.
- [7] Sotirchos S V, Zarkanitis S. A distributed pore size and length model for porous media reacting with diminishing porosity[J]. Chemical Engineering Science, 1993, 48(8), 1487-1496.
- [8] Milne C R. Calcination and sintering models for application to high-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1990, 29(1): 139-149.
- [9] Orgwardt R H. Sintering of nascent calcium oxide[J]. Chemical Engineering Science, 1989, 44(1): 53-60.
- [10] Martin C H, Heine A, Sotiris E. Polydispersity of primary particles in agglomerates made by coagulation and sintering[J]. Aerosol Science, 2007, 38(1): 17-38.
- [11] 魏明锐, 张辉亚, 孔亮, 等. 柴油机微粒分形生长数值模拟及其影响因素[J]. 自然科学进展, 2008, 18(9): 1027-1032.  
Wei mingrui, Zhang huiya, Kong liang, et al. The simulation and its influence. factor of the growth process of particle matters from diesel engines[J]. Progress in Natural Science, 2008, 18(9): 1027-1032(in Chinese).
- [12] Borgwardt R H. Sintering of nascent calcium oxide[J]. Chemical Engineering Science, 1989, 44(1): 53-63.
- [13] 谢建云, 傅维标. 碳酸钙颗粒煅烧过程的统一数学模型[J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8(3): 270-274.  
Xie Jianyun, Fu Weibiao. Uniform mathematical model for limestone calcinations[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2002, 8(3): 270-274(in Chinese).
- [14] 宁静涛, 钟北京, 傅维标. 微细石灰石粉末高温煅烧分解研究[J]. 燃烧科学与技术, 2003, 9(3): 205-208.  
Ning Jingtao, Zhong Beijing, Fu Weibiao. Study on the calcination of fine limestone powder at high temperature[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2003, 9(3): 205-208(in Chinese).
- [15] Borgwardt R H. Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles[J]. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1985, (4): 642-648.
- [16] Milne C R, Silcox G D. High-temperature, short-time sulphation of calcium-based sorbents I Theoretical sulphation model[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1990, 29(6): 2192-2201.
- [17] Lindner B. Comparison of structure model for gas-solid reaction in porous solids undergoing structural changes[J]. Chemical Engineering Science, 1981, 36(9): 15-19.
- [18] 张淑新, 齐庆杰, 刘建忠, 等. 石灰石的孔隙结构特性及对固氟反应的影响[J]. 燃料化学学报, 2002, 4(4): 35-38.  
Zhang Shuxin, Qi Qingjie, Liu Jianzhong, et al. Pore structure characters of limestone and influence upon fluoride retention [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 4(4): 35-38(in Chinese).
- [19] Christos D, Tsakiroglou, Alkiviades C P. Characterization of the pore

- structure of reservoir rocks with the aid of serial sectioning analysis, mercury porosimetry and network simulation[J]. *Advances in Water Resources*, 2000, 23(7): 773-789.
- [20] 刘妮, 骆仲决, 程乐鸣. 干性条件下脱硫反应中孔分布模型的研究[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(4): 147-151.  
Liu Ni, Luo Zhongyue, Cheng Leming. Pore size distribution model for sulfation of calcium-based sorbent[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, 25(4): 147-151(in Chinese).
- [21] 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): 149-157.  
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): 149-157(in Chinese).
- [22] 王春波, 李永华, 陈鸿伟, 等. 石灰石煅烧过程中孔隙网络结构的动态可视化数值模拟[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 17(9): 88-92.  
Wang Chunbo, Li Yonghua, Chen Hongwei, et al. The visual simulation of dynamic pore structure of limestone of limestone during its calcinations[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, 17(9): 88-92(in Chinese).
- [23] Dam-Johansen K, Hansen P F B. High-temperature reaction between sulfur dioxide and limestone III: a grain-micrograin model and its verification[J]. *Chemical Engineering Science*, 1991, 46 (3): 847-853.
- [24] Menshutin A Y, Shchur L N, Vinokour V M. Finite size effect of harmonic measure estimation in a DLA model: Variable size of probe particles[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 2008, 25(11): 6299-6309.
- [25] Vasilije M, Jean-Pierre C, John B, et al. Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO<sub>2</sub> looping cycles[J]. *Fuel*, 2009, 10(10): 1893-1900.
- [26] Guilin H, Dam-Johansen K, Stig W, et al. Review of the direct sulfation reaction of limestone[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006, 32(4): 386-407.
- [27] Stanmore B R, Gilot P. Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 16(11): 1707-1743.
- [28] Magill J. Fractal dimension and aerosol particle dynamics[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1991, 22(1): S165-S168.
- [29] Brian K G, John A B, Richard T C. Porosity, surface area and particle size effects of CaO reacting with SO<sub>2</sub> at 1 100 °C[J]. *Reactivity of Solids*, 1988, 6(12): 263-275.



尚建宇

收稿日期: 2009-11-01。

作者简介:

尚建宇(1973—), 男, 河北河间人, 博士研究生, 研究方向为洁净煤燃烧污染控制, sjy@ncepubd.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)