

· 试验研究 ·

钢渣中游离氧化钙碳酸化反应的数值模拟

刘 坤 陈荣凯 韩仁志 冯亮花
(辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051)

摘 要 应用 CFD fluent 软件, 以欧拉多相流模型为基础, 建立流化床气固反应模型, 该模型同时考虑了气固两相流动、传质和化学反应。通过 UDF (User Define Function) 自定义程序, 实现气固两相流动、传热、传质、化学反应的耦合。研究目的为: (1) CO_2 气体与钢渣中游离氧化钙反应生成碳酸钙, 从而使渣的稳定性得以加强, 拓展其应用领域; (2) 熔渣可以作为 CO_2 的吸附剂, 使 CO_2 得以固定。对直径 0.24 m、高度 1 m 的流化床碳酸化反应器的反应过程进行数值模拟, 获得了反应器内固相的体积分数、速度矢量和浓度场分布以及化学反应速率变化规律。得出最佳反应条件为: 气速 0.2 m/s, 粒度 (半径) 90 ~ 150 μm , CO_2 : 水蒸气 = 8:2, 温度 650 ~ 720 $^\circ\text{C}$, 气体与固体颗粒充分接触的流化状态。

关键词 钢渣处理 碳酸化反应 游离氧化钙 数值模拟

Numerical Simulation of Carbonation Reaction of Free Calcium Oxide in Slag

Liu Kun, Chen Rongkai, Han Renzhi and Feng Lianghua
(School of Materials and Metallurgy, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051)

Abstract A model of fluidized bed gas-solid reaction with simultaneous considering fluid, mass-transfer and chemical reaction of gas-solid two phases is established by using CFD fluent software and based on Eulerian multiphase fluid model. The coupling between gas-solid fluid, heat transfer, mass transfer and chemical reaction is realized by UDF (User Define Function) program. The study purposes are (a) the CO_2 gas reacts with free calcium oxide in slag to form calcium carbonate led to strengthening the stability of slag and extending its application field; (b) the molten slag can be used as an adsorbent of CO_2 to fix CO_2 . The numerical simulation of reaction process of fluid bed carbonation reactor with diameter 0.24 m and height 1 m has been carried out to get the distribution of solid phase volume percent, velocity vector and concentration field in reactor, and the changing rule of chemical reaction rate. It is obtained that the optimum reaction conditions are gas rate 0.2 m/s, radius of particle 90 ~ 150 μm , CO_2 : water vapour = 8:2 temperature 650 ~ 720 $^\circ\text{C}$, and fluid condition with gas-solid particle complete contact.

Material Index Slag Treatment, Carbonation Reaction, Free Calcium Oxide, Numerical Simulation

钢渣是炼钢过程中的固体副产品, 作为建筑材料应用时, 最大的限制条件是钢渣中游离氧化钙 ($f\text{-CaO}$) 含量超标^[1], 给钢渣的综合利用带来了极大的困难。在水化过程中由于晶体生长压力、氢氧化物的晶体溶解以及水化产物周围的双电层作用导致钢渣发生膨胀, 甚至产生局部膨胀, 导致开裂甚至发生崩溃^[2,3]。因此, 转炉钢渣中 $f\text{-CaO}$ 含量超标在很大程度上限制了钢渣在各个领域的推广使用^[4]。

钢渣碳酸化反应技术原理是用 CO_2 和水蒸气的混合气体与钢渣中的 $f\text{-CaO}$ 高温流态化条件下发生化学反应, 生成碳酸钙物质, 同时达到固定 CO_2 和快速消解钢渣中 $f\text{-CaO}$ 的双重作用。利用 CO_2 对钢渣进行稳定化处理, 既能降低 $f\text{-CaO}$ 的含量, 提高钢渣的化学稳定性, 同时又能使一部分 CO_2 温室气体得以固定。扩大了钢渣的应用领域, 使钢渣具有更加广阔的应用前景。

1 空间物理模型的建立与网格划分

本文的模拟对象是直径 0.24 m、高度 1 m 的高温流化床碳酸化反应器, 其结构简图及网格划分如图 1 所示。采用二维对称模型, 计算中采用速度入口边界条件, 出口为压力出口边界条件, 壁面处使用无滑移边界条件, 且假设壁面热流量为 0。颗粒最大堆积密度取为 0.63, 固相体积份额为 0.4。

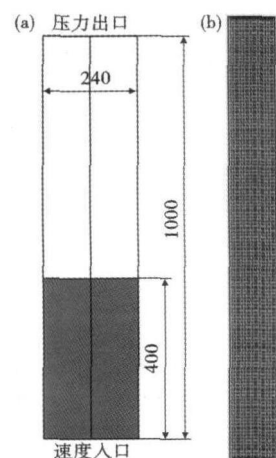


图 1 (a) 反应器结构简图; (b) 网格划分

Fig. 1 (a) Schematics of structure of reactor; (b) grid division

2 数学模型的建立

数值模拟过程中,提出以下假设:

(1)数值模拟包含两相:气相和固相;(2)固体颗粒是大小均匀的无弹性的、光滑的、单一分散液体;(3)系统是等温的;(4)忽略扩散阻力的影响。

根据建立的空间物理模型,数学模型对气固两相中的每一相分别建立质量方程、动量方程和能量方程^[5],并分别求解。

2.1 连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g) = S_{gs} \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \mathbf{v}_s) = S_{sg} \quad (2)$$

式中: α 、 ρ 、 \mathbf{v} 分别表示体积份额、密度及瞬时速度; S -质量源项。在本文所建立的流动与化学反应耦合模型中,气固之间的非均相反应使得两相间存在质量、动量及能量的交换。

2.2 动量方程

(1) 气相

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g \mathbf{v}_g) = -\alpha_g \nabla p_g + \alpha_g \rho_g \mathbf{g} - \beta(\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s) + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_g + S_{gs} U_s \quad (3)$$

式中: U_s -颗粒平均速度; β -曳力系数; $\boldsymbol{\tau}_g$ -气体相压力应变张量。

(2) 颗粒相

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s \mathbf{v}_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \mathbf{v}_s \mathbf{v}_s) = -\alpha_s \nabla p_s + \alpha_s \rho_s \mathbf{g} + \beta(\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s) + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_s + S_{sg} U_s \quad (4)$$

式中: p_s -颗粒间的相互碰撞引起的颗粒相压力; $\boldsymbol{\tau}_s$ -颗粒相压力的应变张量。

2.3 能量方程

能量方程考虑气相、固相内的热传导及两相间的热交换,同时忽略粘性耗散项和压力做功及动能的影响:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g H_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g H_g) = \nabla \cdot (\lambda_g \nabla T_g) + h_{gs} + \beta(T_g - T_s) + S_{gs} H_s \quad (5)$$

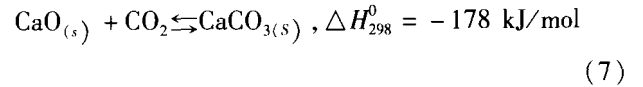
$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s H_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \mathbf{v}_s H_s) = \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T_s) + h_{sg} + \beta(T_s - T_g) + S_{sg} H_s \quad (6)$$

式中: H 、 λ 、 h 分别表示总焓、导热系数及相间的换

热系数; SH 项为由于气固非均相反应所引入的能量源项。

2.4 碳酸化反应模型的建立与层流有限速率模型的选取

钢渣中 f -CaO、CO₂及水蒸气的非均相反应是一个复杂的过程,为了模型的简化,化学反应动力学方程中同时考虑气膜扩散及化学反应的影响。数值模拟研究主要集中在碳酸化反应,基本化学反应方程式为^[6,7]:



f -CaO与CO₂的非均相反应速率方程可表示为:

$$\frac{dX}{dt} = \sigma_{0, \text{CaO}} \cdot k(1-X)^{2/3}(C_A - C_{A,eq}) \quad (8)$$

式中: X -转化率; k -反应速率常数; C_A -CO₂气体的浓度; $C_{A,eq}$ -反应达到平衡时的CO₂气体浓度。

FLUENT的层流有限速率模型中,化学源项计算应用Arrhenius公式。同时对湍流脉动的影响忽略不计,某种物质 i 的化学反应净源项的计算是通过参加化学反应的物质中Arrhenius反应源的总和得出计算结果。

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_r} \hat{R}_{i,r} \quad (9)$$

式中: $M_{w,i}$ -第 i 种物质的分子量; $\hat{R}_{i,r}$ -第 i 种物质在第 r 个反应中反应速率。

基于以上分析本论文选择化学反应模型中的层流有限速率模型。

3 气固两相的物性参数与边界条件的设定

气、固相物理参数与边界数值模拟参数分别见表1、表2、表3。

表 1 气相物性参数

Table 1 Physical parameters of gas phase

气相组分	密度/ (kg·m ⁻³)	温度/ K	比热容/ [J·(kg·K) ⁻¹]	运动粘度/ (m ² ·s ⁻¹)	热导率/ [W·(m·K) ⁻¹]	摩尔质量/ (kg·mol ⁻¹)
CO ₂	1.787 8	300	840.37	1.37 × 10 ⁻⁵	0.014 5	44.009 95
水蒸气	0.554 2	300	2 014	1.34 × 10 ⁻⁵	0.026 1	18.015 34

4 数值计算结果与分析

空间物理模型和数学模型建立以后,导入边界条件进行计算,下面就入口速度为0.2 m/s,环境温

表 2 固相物性参数

Table 2 Physical parameters of solid phase

固相组分	密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	温度/ K	比热容/ [$\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$]	热导率/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]	摩尔质量/ ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
f-CaO	3 320	300	-	2.25	56
SiO ₂	2 320	300	1.132	2.87	60.08
Al ₂ O ₃	3 800	300	1.215	7.85	102
MgO	3 580	300	0.887	9.70	40
CaO	3 320	300	-	2.25	56
Fe ₂ O ₃	5 242	300	0.622	6.88	159.6
MnO	5 340	300	0.740	2.22	70.94

表 3 数值模拟参数

Table 3 Numerical simulation parameters

描述	取值	注释
颗粒直径/ μm	9,12,15,18	1)
初始固体床料	0.4	2)
最大固体床料	0.63	2)
气体流速/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.2	1)
操作温度/ $^{\circ}\text{C}$	600,650,700,720	2)
f-CaO 含量/%	10	2)
CO ₂ 浓度/%	80	2)
水蒸气/%	20	2)
压力/Pa	101 325	2)
静止床料高度/m	0.4	2)
时间步长/s	0.001	2)
收敛标准	10^{-3}	2)

注:1)均匀;2)设定值。

度为 720 $^{\circ}\text{C}$, CO₂ 和水蒸气的混合气体浓度比为 8:2, 颗粒粒度为 150 μm , 分别就固体的体积分数云图、速度分布云图、温度场、浓度场进行分析, 研究气固两相之间的流动状态、传质、传热与化学反应过程。

4.1 固相体积分数云图与等值线图

从图 2 中可以看到, 计算的开始时刻, 固体颗粒在床层下部的分布状态是部分颗粒形成聚团, 同时不断聚集与分散, 与气相混合。而没有聚团的固体颗粒被气流夹带悬浮在床层中上部。一些固体颗粒团聚物因为其形态的改变, 增加了迎风面积, 也随着气流上升。固体颗粒随着时间的变化悬浮于整个反应器内, 并受自身重力的作用返回到反应器底部, 并在反应器中循环往复的运动, 即形成流化状态。

4.2 固相流场分布与速度分布等值线图

图 3 为固相颗粒速度瞬时分布的等值线图, 当气体入口速度为 0.2 m/s 时, 在计算的初始阶段, 流动时间是 0.5 ~ 1 s 时, 由于床层压力的作用, 使得固体颗粒速度相对较小, 当流动时间达到 1 ~ 2 s 时, 由于气体持续压力的作用, 速度逐渐增大。该速度可以使颗粒形成喷泉状流化态, 因此没有颗粒在该处的堆积。颗粒从中心处被吹起后, 依靠重力回落到被轻微流化的颗粒层上部表面, 之后沉淀、下落到中心底板处。同时, 在床层中心区域颗粒的旋涡结构比较显著, 便于固体颗粒在床层内的充分混合, 取得良好的流化状态, 达到较好的气固混合效果。

4.3 f-CaO 质量分数等值线图及瞬时分布

图 4 为固相反应物游离氧化钙质量分数的瞬时分布。由图 4 可以看到, 随时间的推移, 反应气体由反应器底部入口不断进入反应器, 固体颗粒反应物与混合气体的碳酸化反应开始, 且转化由入口向出

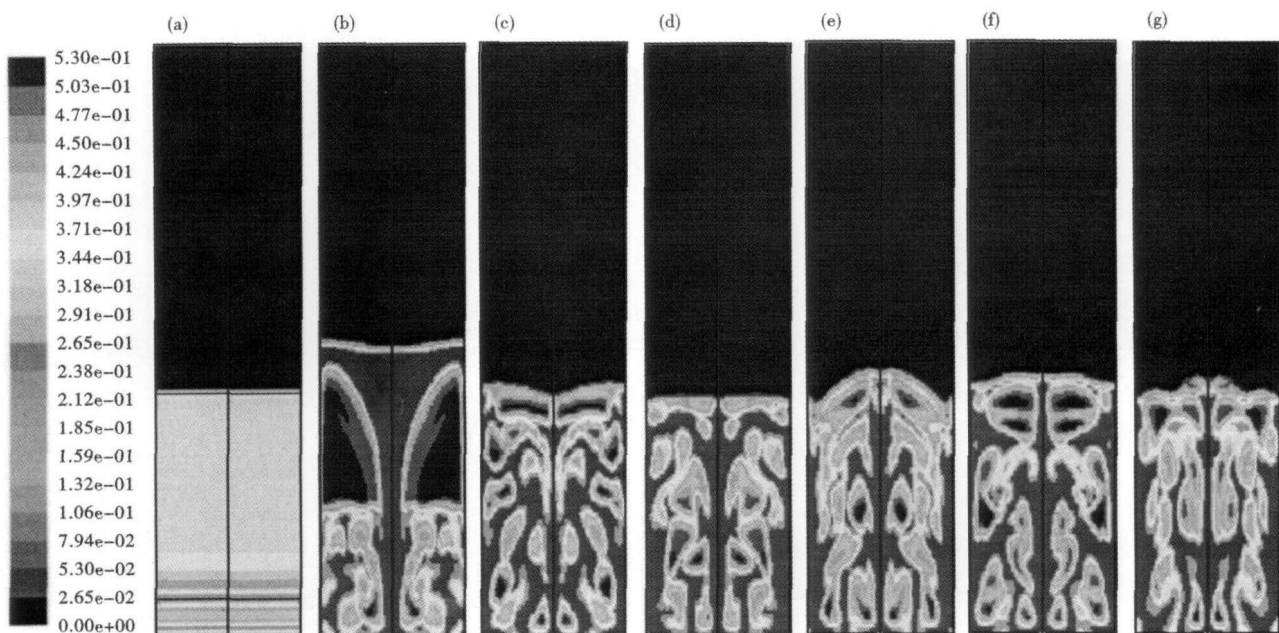


图 2 反应器内颗粒固含率的瞬时分布, 时间/s: (a)0.5; (b)1.5; (c)2.5; (d)3.5; (e)4.5; (f)5.5; (g)6.5

Fig. 2 Instantaneous distribution of solid particle content in reactor, time /s: (a)0.5; (b)1.5; (c)2.5; (d)3.5; (e)4.5; (f)5.5; (g)6.5

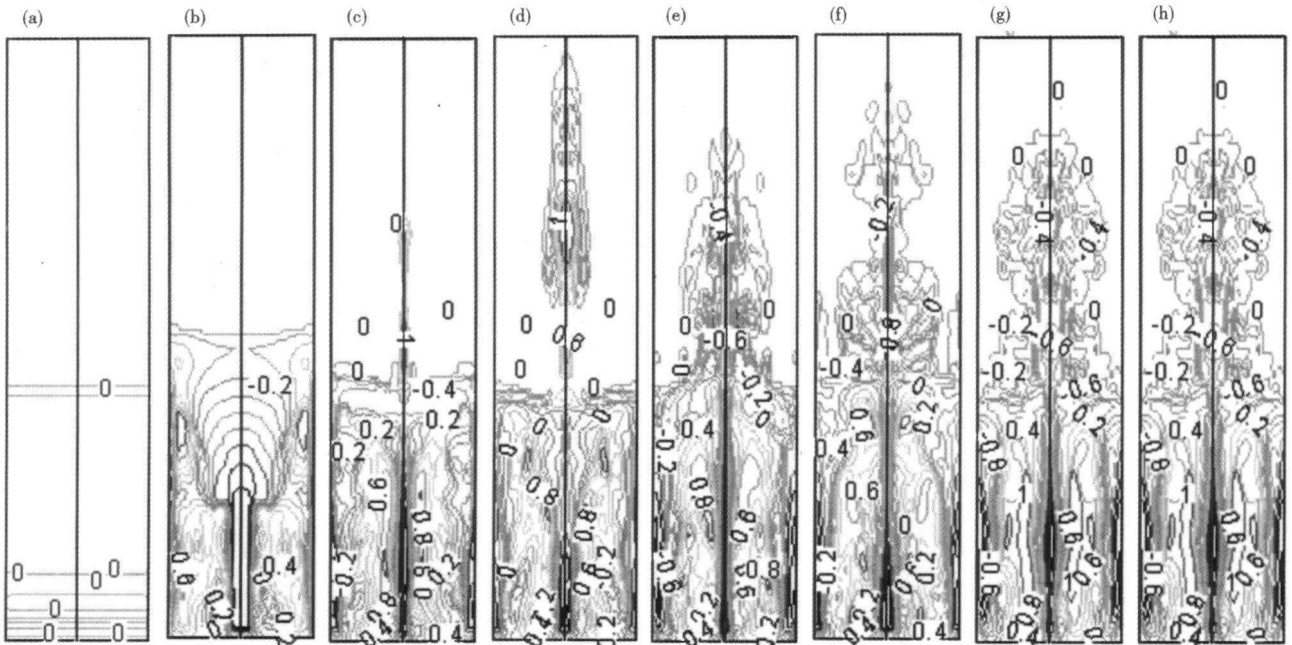


图 3 颗粒速度瞬时分布等线图,时间/s:(a)0.5;(b)1.5;(c)2.5;(d)3.5;(e)4.5;(f)5.5;(g)6.5;(h)7.0

Fig.3 Equivalent diagram of instantaneous distribution of particle speed, time /s; (a) 0.5; (b) 1.5; (c) 2.5; (d) 3.5; (e) 4.5; (f) 5.5; (g) 6.5; (h) 7.0

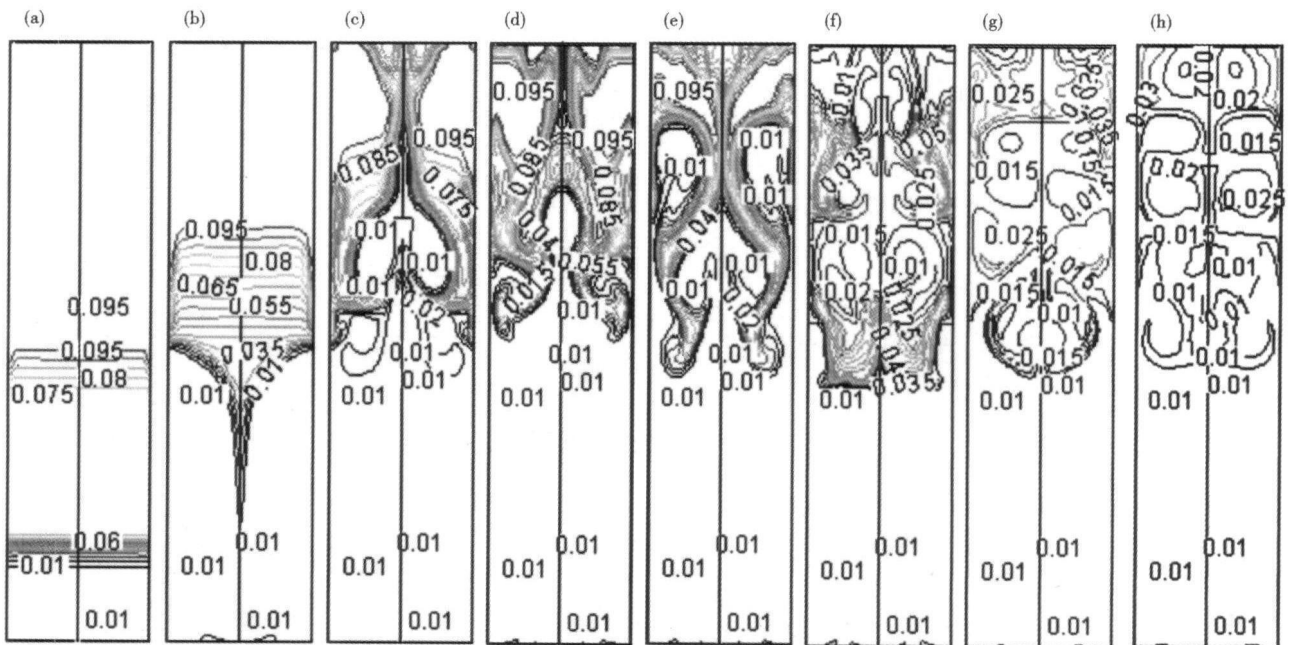


图 4 氧化钙质量分数随时间变化,时间/s:(a)0.5;(b)1.5;(c)2.5;(d)3.5;(e)4.5;(f)5.5;(g)6.5;(h)7.0

Fig.4 Change of calcium oxide mass percent with time /s: (a) 0.5; (b) 1.5; (c) 2.5; (d) 3.5; (e) 4.5; (f) 5.5; (g) 6.5; (h) 7.0

口不断推进。当混合气体流经固体颗粒时,由于气体流速大于临界流化速度并小于输送速度使固体颗粒达到流化状态。此时反应器内部已具备碳酸化反应所需要的反应温度、气体浓度、固体反应物所需要的湿度、气固之间的充分的流化状态等反应条件,碳酸化反应迅速进行。反应气体不断进入,游离氧化

钙的含量初始时刻为 10%,碳酸化反应经过 7.5 s 的反应时间,其含量降到 3% 以下。

5 碳酸化反应效率的综合对比

从颗粒粒度、环境温度、混合气体浓度比几个方面综合考虑最终的结果是反应时间。下面就入口速度为 0.2 m/s 不变,环境温度在 600 ~ 720 °C、颗粒粒

度(半径)在 90 ~ 180 μm ,通过变换混合气体的浓度比来进行数值模拟,并得出最终的碳化反应时间,这个反应时间规定为游离氧化钙的质量分数降到 3% 以下的时间。

由图 5 可见,通过改变环境温度、气体浓度、颗粒粒度,其碳化反应时间也不同。混合气体与固

体颗粒的反应时间大致分布在 5 ~ 10 s,这与文献 [8] 从实验中得出的结果基本上保持一致。这表明固体颗粒在高温流态化状态下气体和固体充分混合,并且保持很高的反应速率。本文对气固两相反应速率的影响因素进行分析,研究发现,颗粒半径对最终反应速率的影响关系很大,影响气固非均相反

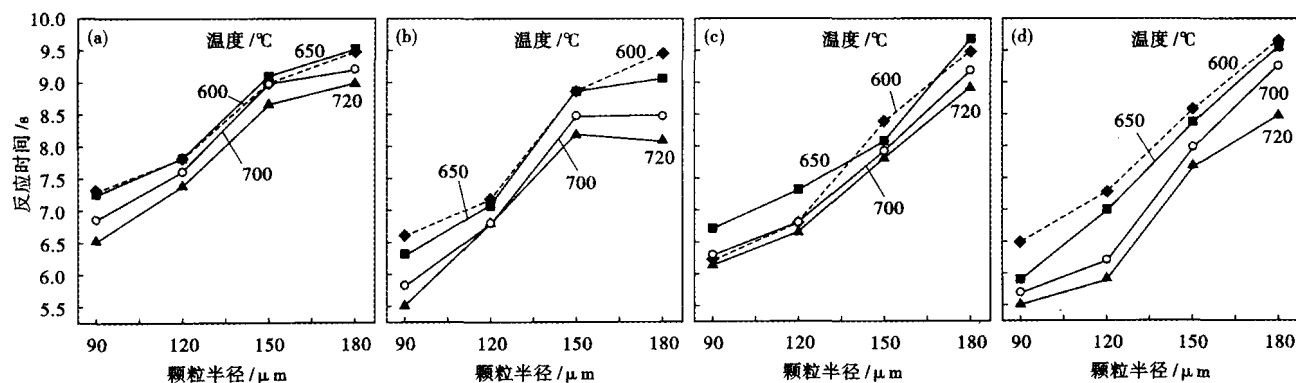


图 5 600 ~ 720 $^{\circ}\text{C}$ 固相颗粒半径与混合气体 (CO_2 /水蒸气) 比对碳化反应时间的影响, CO_2 : 水蒸气 = 6:4 (a); 7:3 (b); 8:2 (c); 9:1 (d)

Fig. 5 Effect of radius of particle and mixing gas (CO_2 /water vapour) on reaction time of carbonation at 600 ~ 720 $^{\circ}\text{C}$; CO_2 : water vapour = 6:4 (a); 7:3 (b); 8:2 (c) and 9:1 (d)

应的反应效率。

6 结论

(1) 在高温流态化条件下,具有一定浓度的 CO_2 和水蒸气的混合气体和固体颗粒表面充分接触,可以快速高效与钢渣中游离氧化钙发生碳化反应,从而达到消解游离氧化钙的目的,探讨出消解钢渣中游离氧化钙的新方法。

(2) 气固两相反应速率的影响因素,主要有颗粒半径、气体流速、环境温度。相比之下,颗粒半径对反应速率影响要更大一些。

(3) 碳化化反应过程中最佳反应条件为:操作气速为 0.2 m/s,环境温度在 650 ~ 720 $^{\circ}\text{C}$,颗粒粒度 90 ~ 150 μm , CO_2 和水蒸气浓度比 8:2,反应器内的反应气体与固体颗粒充分接触的流化状态。

(4) 数值模拟是在理想条件下的数值计算,通过设定边界条件计算并求解,必然与实际存在偏差。实际中颗粒粒度未必是球状圆滑均匀的,实际气固之间的扩散是存在的。基于以上分析,实际中反应时间要大于模拟反应时间。

辽宁省科技计划项目资助(2010230003)

参考文献

- 徐红江,付贵勤,朱苗勇. 转炉渣膨胀性的实验研究. 中国冶金, 2006, 16(6): 32
- Chatterji S. Mechanism of Expansion of Concrete Due to the Presence of Dead-burnt CaO and MgO. Cement and Concrete Research, 1995, 25(1): 51
- 甘义群,王焰新,张从军. 钢渣低温热态资源化研究. 浙江: 2003 (第二届) 全国固体废弃物处理及综合利用技术与设备交流研讨会, 2003
- 付贵勤,朱苗勇,徐红江. 提高转炉渣体积安定性的实验研究. 中国冶金, 2007, 17(3): 30
- 王小芳,金保升,钟文琪. 基于欧拉多相流模型的流化床煤气化过程三维数值模拟. 东南大学学报(自然科学版), 2008, 38(3): 454
- Stendardo S, Foscolo P U. Carbon Dioxide Capture With Dolomite: A Model for Gas-solid Reaction Within the Grains of a Particulate Sorbent. Chemical Engineering, 2009(64): 2343
- Gallucci K, Stendardo S, Foscolo P U. CO_2 Capture by Means of Dolomite in Hydrogen Production From Syngas. Hydrogen Energy, 2008(33): 3049
- Huang Chin-Ming, Hsu Heng-Wen, Liu Wan-Hsia, et al. Development of Post-combustion CO_2 Capture With CaO/CaCO₃ Looping in a Bench Scale Plant. Energy Procedia, 2011(4): 1268

刘坤(1965-),女,博士,副院长,数值模拟、冶金传输、钢渣处理与综合利用等研究。

收稿日期:2011-12-30