УДК 669.04

В.О.ГОЛУБЕВ, И.Н.БЕЛОГЛАЗОВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИССОЦИАЦИИ ОДИНОЧНОЙ ГРАНУЛЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Рассмотрен численный подход к решению задачи диссоциации природного карбоната кальция, представленного куском известняка или мела, имеющим шарообразную форму. При моделировании учтено взаимовлияние тепловых и массообменных факторов, а также термохимическая кинетика процесса диссоциации.

Numerical method of the decision of a problem of dissociation a natural calcium carbonate, which submitted by a piece of limestone or chalk, having the spherical form is considered. Interference of thermal and mass transfer factors, and also thermochemical kinetics of the dissociation process are taken into account during modeling.

К настоящему времени разными исследователями предложено несколько альтернативных математических описаний процесса диссоциации шарообразной гранулы известняка. Однако прежде отсутствие вычислительных возможностей не позволило ни одному из них решить задачу так, чтобы достаточно полно были учтены теплообменные (температура газового потока, коэффициент теплопередачи от газов на поверхность куска, теплопроводность материала) и диффузионные факторы. Так, например, С.Ф.Крылов [1] решал задачу при заданной температуре поверхности куска; так же, но, усложняя задачу учетом диффузионных явлений, ее решали В.К.Иванов и П.В.Гельд [2]. Наиболее известна формула Б.И.Китаева [1] для расчета скорости продвижения фронта диссоциации – решение, в котором учтены перечисленные выше теплообменные факторы, но отсутствуют диффузионные.

Более полная аналитическая модель диссоциации гранулы известняка разработана В.Г.Пивоваровым [3]. В его работе учтена кинетика реакции разложения кальцита, теплопроводность через внешнюю оболочку извести, диффузия углекислого газа наружу. Решение получено со следующими допущениями:

- течение диффузии стационарно и не является лимитирующим фактором процесса;
- парциальные давления CO_2 на поверхности гранул и в газе равны;
- температура оболочки CaO и ядра $CaCO_3$ равны температуре диссоциации;
- тепловая емкость гранулы сосредоточена на ее внешней границе.

Проведенные нами расчеты показали, что допущения, принятые в этой модели сделали ее неадекватной эксперименту при температурах выше 1200 °С. Физически необъяснимо также снижение скорости диссоциации известняка после достижения поверхностью частицы температуры около 1270 °С. Хотя при обжиге известняка таких температур стремятся не достигать, в расчетах существование этого экстремума препятствует получению устойчивого решения.

В настоящей работе предпринята попытка разработки более полного математического описания процесса диссоциации кускового известняка.

Для описания явлений, происходящих при обжиге известняковой гранулы, необходимо рассмотреть совместно процессы теплопроводности, конвекции и диффузии, а также кинетику и физические условия реакции диссоциации карбоната. В отличие от модели В.Г.Пивоварова будем учитывать градиенты температур в ядре гранулы и в ее пористой оболочке. В рамках создаваемой модели расширим представление о механизме переноса вещества в оболочке CaO и,

не ограничиваясь только диффузией CO_2, будем параллельно с ней рассматривать напорное движение газа под действием градиента давлений. Наконец, в отличие от предыдущих стационарных моделей процесса разрабатываемую модель сделаем доступной для нестационарного анализа.

Процесс диссоциации известняка протекает в тонком слое твердого вещества, называемом фронтом реакции. Реакция начинается на поверхности гранулы, а затем фронт с переменной во времени скоростью смещается к центру гранулы, вызывая уменьшение размеров непрореагировавшего ядра известняка и увеличивая толщину оксидной оболочки продукта. Поскольку доля соединений магния и примесей в составе металлургического известняка не превышает 1-2 %, а в строительном известняке 5 %, допустимо не учитывать их в модели диссоциации гранулы и рассмотреть разложение чистого карбоната кальция (см. рисунок).

Теплоперенос в решаемой задаче определяется взаимосвязанными явлениями конвекции и теплопроводности. В непрореагировавшем ядре $CaCO_3$ перенос тепла происходит только за счет теплопроводности и, согласно закону Фурье для сферических координат, изменение температуры ядра во времени подчиняется формуле [4]

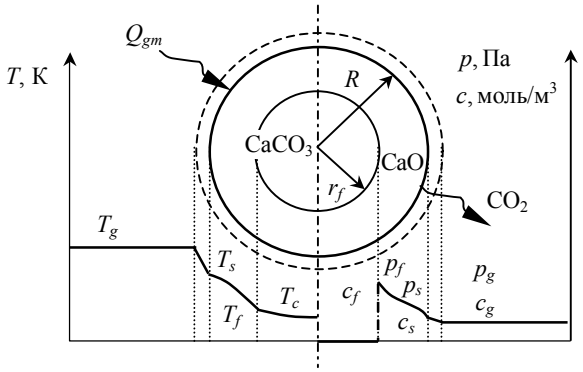
$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = a_2\left(\frac{\partial^2 T_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial T_2}{\partial r}\right), \qquad (1)$$

где T_2 – температура в ядре, К; t – время, с; a_2 – температуропроводность ядра, м^2/с; r – радиальная координата, м.

Тепло в оболочке CaO передается за счет теплопроводности твердого вещества и газа, а также конвекции газа в ее порах в направлении от фронта реакции к поверхности гранулы:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = a_{ef}\left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial T_1}{\partial r}\right) - \frac{\rho_g C_g}{\rho_{ef} C_{ef}} \times$$
$$\times \frac{2}{r}\left(u\frac{\partial T_1}{\partial r} + T_1\frac{\partial u}{\partial r}\right), \qquad (2)$$

где T_1 – температура наружной оболочки, К; a_{ef}, ρ_{ef} и C_{ef} – соответственно эффективные



Гранула карбоната кальция в процессе разложения

R – радиус гранулы, м; r_f – радиус фронта диссоциации, м; T – температура, К (индексы g, s, f и c обозначают параметры газа, поверхность гранулы, фронт реакции и центр гранулы соответственно); c – концентрация CO_2, моль/м^3; p – давление, Па; Q_{gm} – тепловой поток от газов к материалу, Вт

значения температуропроводности, плотности и удельной теплоемкости оболочки, м^2/с, кг/м^3 и Дж/(кг·К); ρ_g и C_g – плотность и удельная теплоемкость газа, находящегося в порах, кг/м^3 и Дж/(кг·К); u – радиальная скорость движения газа в порах в расчете на пустое сечение, м/с.

Эффективные характеристики пористой оболочки, заполненной газом, находятся по правилу аддитивности

$$\chi_{ef} = \chi_g \varepsilon + \chi_s (1-\varepsilon),$$

где χ_{ef} – искомая эффективная величина; χ_g и χ_s – действительные величины, соответствующие газу и твердому; ε – порозность оболочки, находящаяся в пределах $0 < \varepsilon < 1$, $\varepsilon = 1 - \rho_2 M_1 (\rho_1 M_2)^{-1}$; ρ_1 и ρ_2 – истинная плотность CaO и $CaCO_3$ соответственно, кг/м^3; M_1 и M_2 – молярная масса CaO и $CaCO_3$ соответственно, кг/моль.

Доставка выделившегося газообразного диоксида углерода от фронта реакции к поверхности гранулы через пористую структуру CaO происходит за счет диффузии и напорного течения. Диффузионный поток через сферический слой радиусом r определяется законом Фика, а направленный перенос массы происходит аналогично тепловой конвекции, что позволяет записать [5]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) - \frac{2}{r}\left(u\frac{\partial c}{\partial r} + c\frac{\partial u}{\partial r}\right), \quad (3)$$

где c – концентрация углекислого газа в объеме пористой оболочки, моль/м^3; D – коэффициент диффузии, м^2/с.

Ламинарное течение газа в порах обусловлено действием градиента давлений, поэтому уравнение баланса сил для нашего случая примет вид

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_g}\frac{\partial p}{\partial r},$$

где ρ_g – плотность газа, находящегося в порах оболочки кг/м^3; $\partial p/\partial r$ – градиент давления, Па/м.

По закону Дарси для сферических координат

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{k}{\mu_g}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial p}{\partial r}\right), \qquad (4)$$

где k – проницаемость пористой структуры, м^2; μ_g – динамический коэффициент вязкости газа, Па·с.

Тепло от газов к поверхности гранулы передается конвективно и проникает в оболочку за счет теплопроводности, в то время как встречное течение газа в порах препятствует этому проникновению. Поэтому граничное условие для поверхности гранулы имеет вид

$$\lambda_{ef}\frac{\partial T_1}{\partial r} - \rho_g C_g u T_1 = \alpha (T_g - T_s),$$

где λ_{ef} – эффективный коэффициент теплопроводности оболочки, Вт/(м·К); α – коэффициент теплопередачи от газов к поверхности кусков, Вт/(м^2·К); f_s – площадь поверхности гранулы, м^2.

Во фронте реакции ($r = r_f$) пришедшее тепло перераспределяется. Часть его идет на нагрев ядра, другая часть расходуется на диссоциацию, при этом сам фронт реакции смещается в направлении центра гранулы с переменной во времени скоростью. Условие сохранения тепловой энергии во фронте задается уравнением

$$\Delta H_{dis} g_r = \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} - \lambda_{ef}\frac{\partial T_1}{\partial r} + \rho_g C_g u T_1\right),$$

где ΔH_{dis} – теплота реакции диссоциации, Дж/моль; g_r – плотность потока реагирующего вещества, моль/(м^2·с); λ_2 – коэффициент теплопроводности ядра, Вт/(м·К); ρ_2 – плотность ядра, кг/м^3. При этом на границе контакта соблюдается равенство температур: $T_1 = T_2$.

Количество тепла, пошедшее на разложение $CaCO_3$, [3]

$$g_r = k_s\left(1 - \frac{c_x p}{p_{eq}}\right),$$

где k_s – константа скорости реакции, моль/(м^2·с), $k_s = k_{s0}\exp[-E_a/(R_g T)]$; k_{s0} – предэкспоненциальный множитель в уравнения константы скорости реакции, моль/(м^2·с); E_a – энергия активации, Дж/моль; R_g – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $c_x = c/(\rho_g M_g)$ – объемная доля CO_2 в газе; M_g – молярная масса газа, кг/моль; p_{eq} – равновесное давление, Па, $p_{eq} = p_{eq0}\exp[-E_a/(R_g T)]$; p_{eq0} – предэкспоненциальный множитель в уравнении равновесного давления, Па.

В центре гранулы выполняется условие симметрии, поэтому $\partial T_2/\partial r = 0$.

Скорость смещения фронта реакции

$$\frac{\partial r_f}{\partial t} = g_r \frac{M_2}{\rho_2},$$

где r_f – радиальная координата фронта диссоциации, м.

В первом приближении существованием концентрационного слоя у поверхности гранулы можно пренебречь. Тогда концентрации CO_2 у поверхности и на бесконечном удалении от гранулы можно считать равными и с учетом порозности оболочки для поверхностного слоя гранулы можно записать $c_s = \varepsilon c_g$.

На основании закона сохранения массы [6], баланс потоков углекислого газа для фронта реакции имеет вид

$$D\frac{dc}{dr} = \frac{\rho_g \varepsilon}{M_g}\left(u - \frac{\partial r_f}{\partial t}\right) + \frac{\rho_2}{M_2}\frac{\partial r_f}{\partial t}.$$

Скорость газа вблизи фронта может быть найдена по уравнению материального баланса

$$u = \left(1 + \frac{\rho_1(1-\varepsilon) - \rho_2}{\rho_g \varepsilon}\right)\frac{\partial r_f}{\partial t}.$$

Когда фронт реакции достигнет центра гранулы, выполнится условие симметрии $\partial c/\partial r = 0$ и реакция прекратится.

Давление у поверхности гранулы примем равным давлению газа на бесконечном удалении от нее $p_s = p_g$.

Обобщив уравнение Менделеева – Клапейрона для случая неравновесных давлений [7, 8], получим для фронта реакции уравнение

$$\frac{dp_f}{dt} = \frac{\left[C_1\rho_1(1-\varepsilon) - \rho_2\left(C_2 + \frac{\Delta H_{dis}}{M_2}\frac{1}{T_1}\right)\right]\frac{\partial r_f}{\partial t}}{\varepsilon\left(u - \frac{\partial r_f}{\partial t}\right)}\frac{dT_1}{dt},$$

где C_1 и C_2 – удельная теплоемкость соответственно CaO и $CaCO_3$, Дж/(кг·К); d/dt – полная производная по времени,

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r_f}{\partial t}.$$

После того как фронт достигнет центра гранулы, градиент давления $\partial p/\partial r = 0$.

Начальные условия для системы уравнений (1)-(4) сформулируем так: при $t = 0 \Rightarrow$ $T_1 = T_2 = T_s$, $c = c_s$, $p = p_s$. Начальное положение фронта реакции $r_f \to R$, при условии $0 < r_f < R$.

Описанная модель была реализована в пакете Multiphysics 7.2 и идентифицирована на основе опытных данных. Расчеты показали, что она с большей точностью описывает процесс диссоциации шарообразной гранулы известняка, чем выше упоминавшиеся модели. В ходе численных экспериментов выявлены новые возможности для интенсификации обжига карбонатных пород в промышленных печах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Монастырев А.В.* Производство извести. М.: Высшая школа, 1975.

2. *Есин О.А.* Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1. Реакция между газообразными и твердыми фазами / О.А.Есин, П.В.Гельд. Свердловск, 1966.

3. *Пивоваров В.Г.* Математическое описание процесса регенерации извести во вращающейся печи и синтез системы автоматического управления: Автореф. дис. … канд. тех. наук / Лесотехническая академия им. С.М.Кирова / Л., 1974.

4. *Cormos A.-M.* Modeling and simulation of limestone decomposition process in a vertical limekiln with coke: Ph.D. thesis / Babes-Bolyai University. Cluj-Napoca, 2005.

5. *Bird R.B.* Transport phenomena / R.B.Bird, W.E.Stewart, E.N.Lightfoot. New York: J.Wiley & Sons, 2002.

6. *Oberman G.J.* Drying of a liquid droplet suspended in its own vapour / G.J.Oberman, T.W.Farrell, E.Sizgek // ANZIAM Journ. (E). 2005. № 46.

7. *Delhaye J.M.* Basic Equations for Two-Phase Flow Modeling. In Two-Phase Flow and Heat Transfer in the Power and Process Industries. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1981.

8. *Lock G.S.H.* Latent Heat Transfer // Oxford Engineering Science Series. New York: Oxford University Press, 1994.