

稀土氯化物喷雾热解装置雾化效果的物理模拟

刘燕, 李小龙, 张宸, 张子木

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 稀土氯化物雾化热解是稀土氧化物制备新工艺,但目前喷雾热解装备雾化效果差,雾化后液滴粒径分布不均匀。本文自行设计了文丘里管喷雾热解反应器,将粒子图像测速技术与 MATLAB 图像处理技术相结合,研究了气体流量、文丘里管和引流管几何尺寸等因素对雾化效果的影响。结果表明:文丘里管扩散段中较强的回流作用会加剧气液相间的混合碰撞,进一步破碎液滴;而过多的液相携带量容易导致雾滴密度变大,增大了液滴在运动过程中的碰撞几率,致使雾滴尺寸变大。文丘里管反应器适宜的几何尺寸和操作条件为:内径 100 mm,喉口内径 10 mm,引流管内径 5 mm,气相流量 $20.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

关 键 词: 喷雾热解;稀土氧化物;文丘里射流反应器;雾化效果;图像处理

中图分类号: TF 845

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)02-0218-06

Physical Simulation of Atomization Effect of Rare-Earth Chloride Spray Pyrolysis Device

LIU Yan, LI Xiao-long, ZHANG Chen, ZHANG Zi-mu

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Yan, E-mail: liuyan@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Spray pyrolysis rare-earth chloride is a new process to produce rare-earth oxides, but there are some shortages at present such as the poor atomization effect of spray pyrolysis equipment and the non-uniform distribution of the droplet size after atomization. A Venturi tube spray pyrolysis reactor was designed and particle image velocimetry technology combined with MATLAB image processing technology was used to analyze the effects of gas flow rate, the size of Venturi tube and drainage tube on the atomization. The results show that the strong back-flow in the diffuser of Venturi tube can intensify the collision of gas-liquid phases and crush more drops, while the excessive amount of liquid phase in the Venturi tube increases the droplet density and collision probability of droplet in motion, leading to larger droplet size. The suitable geometric size for Venturi tube reactor are 100 mm-inner diameter, 10 mm-throat diameter, 5 mm-inner diameter of drainage tube and the gas flow rate of $20.5 \text{ m}^3/\text{h}$.

Key words: spray pyrolysis; rare-earth oxide; Venturi jet reactor; atomizing effect; image processing

稀土氧化物是稀土工业一种重要的产品,因具有较高的催化活性、良好的选择性、优良的光学性能等,被广泛应用于光学透镜、热屏蔽涂层、电池材料、生物制药、磁性材料和军工材料等领域^[1]。在液相中制备稀土氧化物的方法可分为沉淀法、溶胶-凝胶法、水热合成法、微乳液法和电化学法等^[2-6],因其具有制备方式多样、操作过程

简便、粒度可调控等优点而被广泛研究与应用。Liu 等^[2]利用草酸作为沉淀剂制备了大粒径的 CeO_2 和 Y_2O_3 。Xiao 等^[3]在 120°C 的低温条件下利用溶胶-凝胶法制备出了 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 的 CeO_2 微球。Ni 等^[4]通过简单的水热合成法制备了 CeO_2 纳米管,并发现氧化铈纳米粒子具有立方萤石结构。Wang 等^[5]对连续非水微乳液制备氧化

收稿日期: 2017-12-25

基金项目: 国家自然科学基金-云南联合重点基金资助项目(U1402271);国家重点研发计划项目(2017YFC0210403)。

作者简介: 刘燕(1970-),女,内蒙古包头人,东北大学教授,博士生导师;张延安(1960-),男,河南周口人,东北大学教授,博士生导师。

铈这一新方法进行了评估. Dudek 等^[6]探究了 Sr^{2+} 的添加量对电解体系电导率的影响. 近几年, 液相法制备稀土氧化物技术随着微波辐射、超声和共沸蒸馏等物理外场^[7-9] 的引入得到了新的发展.

稀土氧化物的制备常常采用焙烧、沉淀两步法, 即向稀土溶液中加入过量沉淀剂, 使稀土离子形成沉淀, 再对沉淀物洗涤和焙烧便可获得稀土氧化物^[10]. 但在制备过程中, 生成的稀土氧化物颗粒常发生严重团聚, 粒径不均匀, 分布也不均匀, 从而导致产品性能不稳定. 因此稀土氧化物制备技术中急需解决的问题是使产物颗粒尺寸可控, 粒径均匀且颗粒在液相中分散性好, 颗粒外貌形状接近球形. 东北大学吴文远教授提出了稀土氯化物一步喷雾热解制备实心球状稀土氧化物的技术. 该技术中, 稀土氯化物溶液经雾化后形成微小液滴, 并在高温环境中直接热解生成稀土氧化物颗粒; 与焙烧沉淀法相比, 缩短了工艺流程, 降低了成本, 同时工艺中分解产生的氯气可回收利用, 减少了对环境的污染^[11]. 此工艺中核心问题之一是如何提高喷雾热解装置的雾化效果, 保证雾化后的液滴能顺利地发生热解反应, 生成实心球状稀土氧化物. 本文考察射流热解技术在各个行业中的应用, 发现射流热解技术可将液相破碎成微小液滴, 增大热解反应面积, 缩短反应时间; 同时热解固体产物粒径相对均匀, 产品质量好. 因此本文将射流反应器应用于稀土氯化物溶液热解制备稀土氧化物工艺, 期望开发出制备实心球状稀土氧化物的新装备.

本文创新性地设计了文丘里射流高效雾化装置的冷态模拟实验系统. 实验中主要考察了气相流量、文丘里管和引流管几何尺寸对溶液雾化效果的影响, 并且利用 PIV 粒子测速技术和 MATLAB 软件对雾化效果中喷雾范围、液相携带量、雾滴当量直径和喷雾锥角特征参数的变化规律进行分析. 本文实验结果可以为氯化稀土溶液直接热解制备稀土氧化物的实验和装备提供理论指导和设计依据.

1 实验装置与系统

本文自主设计的稀土氯化物水溶液喷雾热解冷态模拟实验系统如图 1 所示, 由气源、文丘里射流喷雾反应器、储液槽和旋风分离器构成. 该系统的物理描述如下: 从气瓶流出的气体经过流量计后进入文丘里管反应器内; 再经过收缩段提升气

速, 在喉口处形成负压将液体从储液槽吸入喉口处, 并利用高速气体自身携带的动能将液体破碎, 在扩张段处形成小液滴. 当气体温度达 $800 \sim 860\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 稀土氯化物水溶液将发生热解反应, 得到稀土氧化物颗粒, 颗粒进入旋风分离器后与气体分离, 从而得到稀土氧化物颗粒.

本文分别设计出 3 套文丘里管和引流管; 文丘里管内径 D 为 100 mm , 喉口内径 d 分别为 $5, 6.67, 10\text{ mm}$, 即两者之比为 $20:1, 15:1, 10:1$. 同时, 设计文丘里管的收缩段和扩张段的锥角分别为 21° 和 15° . 此外, 喉口下部与储液槽相连的引流管内径(d_1) 设计了 3 种不同的几何尺寸, 分别为 $3, 5, 7\text{ mm}$. 为保证变径段的气流稳定, 将文丘里管进气口管长设计为 500 mm , 同时文丘里管与气源系统之间使用耐压胶管连接, 其尾部与旋风分离器相连接.

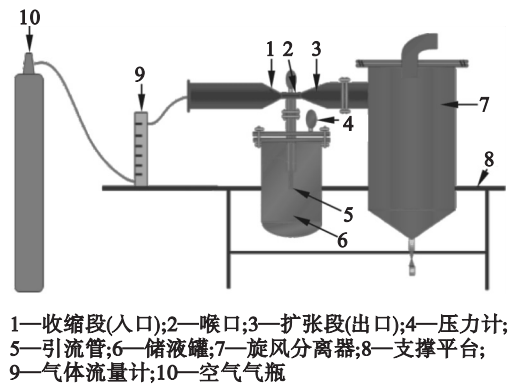


图 1 稀土氯化物喷雾热解冷态模拟实验系统
Fig. 1 Physical simulation system of rare-earth chloride spray pyrolysis

2 实验原理

2.1 PIV 仪器原理

PIV (particle image velocimetry) 为非接触式粒子测速装置, 主要由激光光源系统、图像采集系统, 以及粒子关联性分析与速度计算三部分构成. 本文使用了 PIV 设备中的激光光源系统和图像采集系统两个功能模块. 激光照射到从文丘里管扩张段喷射出的小液滴后发生反射, 将部分光反射到 CCD 相机内, 从而被记录下来. 由于被雾化后的液滴尺寸非常小, 故普通光源照射到粒子上被反射且最终被捕获的光能量较少, 会出现粒子尺寸低于某一值时无法被相机捕获的情况; 因而本实验采用了能量密度高的激光作为光源, 利用 CCD 相机捕获粒子图像的方法来采集图像.

2.2 MATLAB 图像处理原理

本文利用 MATLAB 将 PIV 拍摄得到的图片

进行图像边缘检测,再进行二值化处理,获得雾滴边界.同时通过雾滴所含像素点个数来表征其粒径,平均粒径的大小可用当量尺寸来表征,即区域内雾滴粒径与雾滴数量之比.图像处理中的重要环节是边缘检测处理和阈值二值化处理.通过设定阈值判定图像中的像素点属于目标区域还是背景区域:若属于背景区域,则直接剔除该像素点;若属于目标区域,且在运动的 Δt 时间内其明暗程度发生变化,则被认为是有效像素点.本文利用 MATLAB 中 edge 函数的 Sobel 算子提取边缘.图 2 为经边缘检测处理和阈值二值化后的图片.



图 2 经边缘检测和阈值二值化处理后的图片
Fig. 2 Image after edge detection and threshold binarization

2.3 溶液雾化锥角计算原理

图 3 展示了实验中喷雾锥角的测量原理.实验中在距文丘里管出口 150 mm 处固定一张白纸,当雾滴喷射到纸张上时迅速测量(防止雾滴在纸上扩散)纸上水圈的直径.利用式(1)即可推算出喷雾锥角.由于喷雾在竖直向下方向上受重力作用,因此下方对雾滴锥角的测量影响较大,故本文只测量文丘里管水平线之上的喷雾锥角.

$$\alpha = \arctan \frac{d - 100}{2} . \tag{1}$$

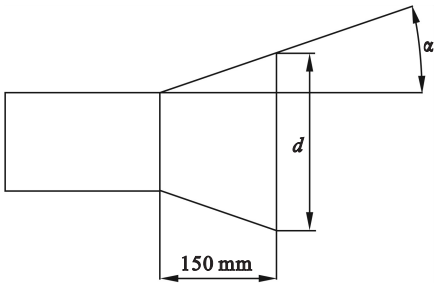


图 3 喷雾锥角测量原理
Fig. 3 Measuring principle for spray cone angle

3 结果与讨论

3.1 气体流量对雾化效果的影响

实验中,文丘里管内径为 100 mm,喉口处内

径为 10 mm,引流管内径为 3 mm,改变气体流量,观察文丘里管液相雾化效果等特征参数随气体流量的变化.

3.1.1 气体流量对喷雾范围的影响

由图 4 可看出,在气体流量从 16.5 增大至 20.5 m³/h 过程中,随着气体流量的不断增大,喷雾面积不断增加.这是由于气体流量的增大在喉口处产生的负压吸入更多的液体,从而将液体破碎成液滴的数目增大.在稀土氯化物热解的过程中,若要提高稀土氧化物产能,可以通过提高气体流量的方式;但当气体流量达到 20.5 m³/h 时,再增加气体流量,喷雾范围虽有所增大,但增速放缓.这是由于:虽然增加气体流量会将喉口处气速从 72 m/s 提升至 83 m/s,但由于喉口处面积固定,通过的气体阻塞了部分被吸上来的液体,使得液体回流到储液槽内,因此并没有大幅提高单位时间内液相破碎数目.

由图 5 的气体流量与破碎雾滴数目的量化统计图上也可以看出,在气体流量为 17.5 ~ 20.5 m³/h 范围内,雾滴数目明显增加,其喷雾范围明显扩大;当气体流量再增加至 22.5 m³/h 时,雾滴数目虽有一定的增长,但增幅明显减小,因此在图 5 中不能看出喷雾区域显著扩大的实验现象.而气体流量的增加使雾滴的当量尺寸减小.实验中发现,气体流量的增加导致流速的增大,从而造成文丘里管扩张段内气体回流作用增大,加强了气液两相间的混合碰撞,从而将尺寸较大的液滴破碎成粒径更小的液滴.

3.1.2 气体流量对喷雾锥角的影响

当气体流量为 17.5, 18.5, 19.5, 20.5, 21.5, 22.5, 23.5 m³/h 时,喷雾锥角为 10.7°, 17.6°, 20.9°, 22.8°, 26.8°, 27.5°, 28.1°.可以看出,当气体流量从 17.5 m³/h 逐渐增大至 23.5 m³/h 时,喷雾锥角从 10.7° 逐步扩大至 28.1°.喷雾锥角的扩大也意味着喷雾范围的扩大,雾滴所占据的空间不断增大.此时,雾滴之间的距离相对变大,雾滴不易发生碰撞、并聚现象,因此雾滴的当量尺寸也随液体流量的增加而减小.

3.2 文丘里管内径和喉口内径之比对雾化效果的影响

实验中,文丘里管内径为 100 mm,引流管内径为 3 mm,气体流量 14.5 m³/h,改变喉口处内径,使其分别为 10, 6.67 和 5 mm,观察文丘里管液相雾化效果等特征参数随文丘里管内径与喉口内径之比的变化,结果见图 6 和图 7.

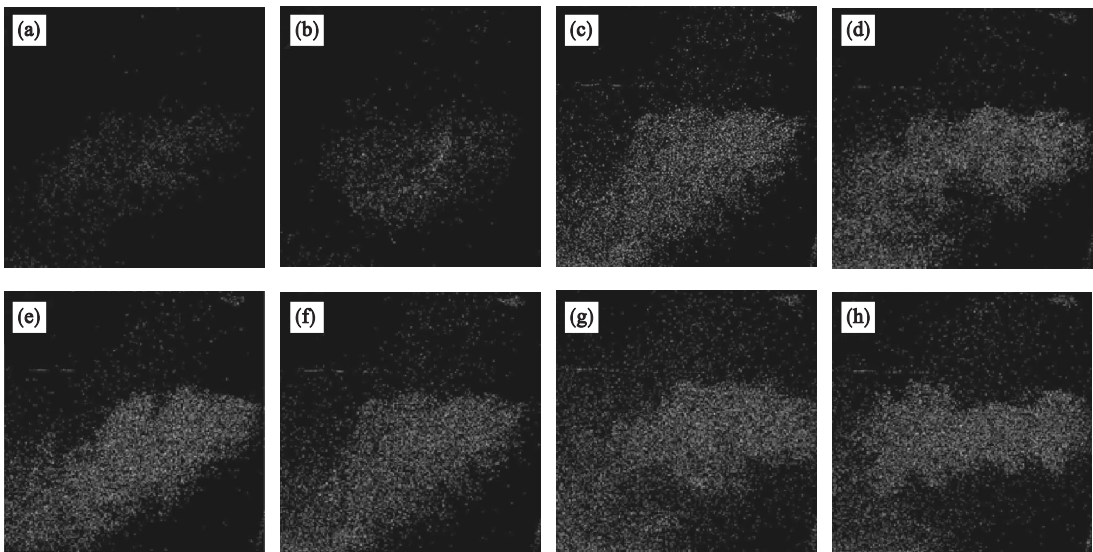


图 4 不同气体流量条件下的喷雾范围
Fig. 4 Spray fields on condition of different gas flow rates

(a)—16.5 m³/h; (b)—17.5 m³/h; (c)—18.5 m³/h; (d)—19.5 m³/h;
(e)—20.5 m³/h; (f)—21.5 m³/h; (g)—22.5 m³/h; (h)—23.5 m³/h.

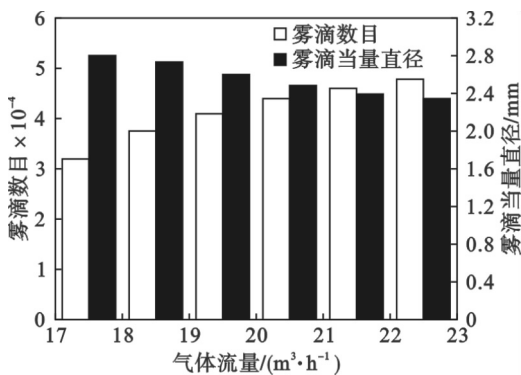


图 5 气体流量对液相带入量和雾滴当量尺寸的影响
Fig. 5 Effect of gas flow rate on carried liquid quantity and droplets equivalent size

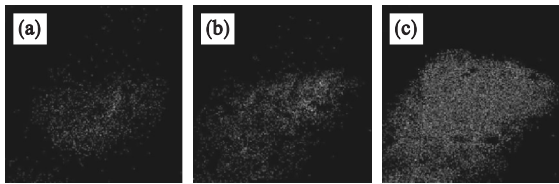


图 6 不同内径比的喷雾范围
Fig. 6 Spray fields on condition of different ratios of diameter
(a)—20:1; (b)—15:1; (c)—10:1.

由图 6 可以清楚地观察到,当文丘里管内径与喉口内径之比为 20:1 时,雾滴的数目较少,分布的范围也较窄.随着文丘里管内径与喉口内径之比逐渐减小至 10:1,即喉口直径逐渐从 5 mm 增大至 10 mm 的过程中,雾滴的数目不断增多,喷雾的范围也逐渐扩大.当喉径为 5 mm 时,喉口处的气速可达 205 m/s,但此时喉口直径过小,虽

然产生的负压更大,但由于气体流量较大,对液体造成的阻力大,致使液相带入量较小,喷雾范围密度小.随着喉径增大到 10 mm,气体的速度降到 51 m/s,即原来气速的 1/4,此时吸入的液体量增大,雾滴数目和喷雾范围均增大.

由图 7 可知,在相同的气体流量下,文丘里管内径和喉管内径之比为 15:1 时液相带入量高于两者之比为 20:1 时液相带入量.当文丘里管内径和喉管内径之比一定时,液相带入量随气量的增大先增加再减少,并在气体流量为 10.5 m³/h 时达到最高值.当气体流量增大到 18.5 m³/h 时会产生类似脉冲的喷雾现象.文丘里管内径和喉管内径之比为 20:1,15:1,10:1 时,喷雾锥角为 13.1°,14.2°,21.7°.内径比越小,液体带入量越大,喷雾范围尺越大,其锥角越大,而喉口处气体流速较慢,雾滴当量尺寸较大;反之亦然.

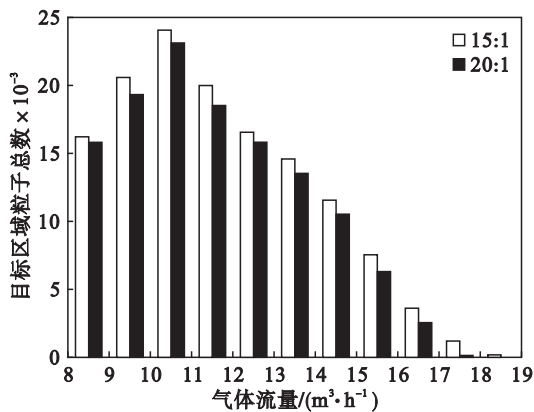


图 7 内径比对液相带入量的影响
Fig. 7 Effect of diameter ratio on carried liquid quantity

3.3 引流管几何尺寸对雾化效果的影响

实验中,气体流量为 $16.5 \text{ m}^3/\text{h}$,文丘里管内径为 100 mm ,喉管内径为 10 mm ,引流管内径分别为 $3, 5$ 和 7 mm ,观察文丘里管液相雾化效果等特征参数随引流管内径的变化。

3.3.1 引流管内径对喷雾范围的影响

由图 8 可知,引流管内径从 3 mm 逐渐增大至 7 mm 时,液相带入了量逐步增大,喷雾范围面积扩大。结合图 9 可知,当气体流量在 $10.5 \sim 13.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 范围时,液相带入了量随着引流管内径的扩大而减少。当气体流量增大至 $19.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,引流管内径为 7 mm 时液相带入了量最大。这是因为气体流量增大,在喉口处流速变大,产生的负压更明显。此种状况下,引流管内径的扩大使得大量的液体在负压的作用下从引流管进入文丘里管内。当气体流量进一步增至 $21.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,喉管与文丘里管扩展段的阻力增大,气流易沿着内径较大的引流管分流,造成液相携带量减少。雾滴当量平均尺寸随引流管内径的增大而增大。这是由于气量低于 $13.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,气体携带的动量不足以将大尺寸的液滴破碎成小液滴;而气体流量在 $13.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 及以上时,液相携带量大,液滴之间更易因碰撞聚并形成尺寸较大的液滴。

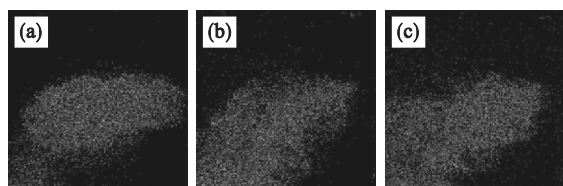


图 8 不同内径的喷雾范围

Fig. 8 Spray fields on condition of different inner diameters

(a)—内径为 3 mm ; (b)—内径为 5 mm ;
(c)—内径为 7 mm 。

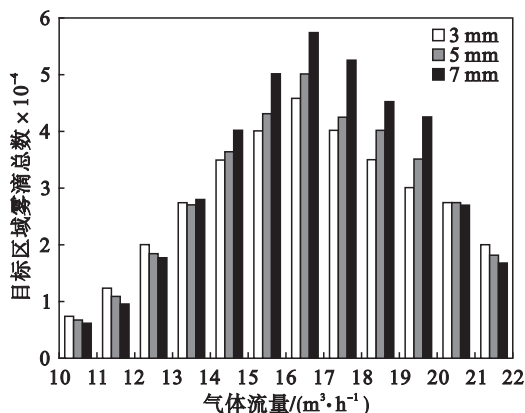


图 9 液相带入了量随引流管内径的变化

Fig. 9 Carried liquid quantity changing with the drainage tube

3.3.2 引流管对喷雾锥角的影响

引流管内径为 $3, 5, 7 \text{ mm}$ 时,喷雾锥角为 $19.2^\circ, 22.1^\circ, 24.3^\circ$ 。引流管内径扩大,喷雾锥角变大。这是因为当气体流量大于 $13.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,引流管内径的扩大使液相带入了量不断增大,产生的雾滴数量不断增多,导致喷雾范围变大和喷雾锥角变大。

4 结 论

1) 液体雾化范围随气体流量的增大而扩大,但当气体流量达到 $20.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,再增大气体流量对雾化范围影响不大。液体雾化范围随文丘里管内径与喉口内径之比的减小和引流管尺寸的增大而扩大。

2) 雾滴平均当量尺寸的影响因素主要有两方面:一是文丘里管扩散段中较强的回流作用会加剧气液相间的混合碰撞,进一步破碎液滴;另外一方面过多的液相携带量容易导致雾滴密度变大,增大了液滴在运动过程中的碰撞几率,致使雾滴尺寸变大。

3) 随着气体流量的增大和引流管内径的增大,喷雾锥角增大;同时,喉管内径的增大也会使喷雾锥角扩大。

参考文献:

- [1] 张胤,李霞,许剑铁,等. 稀土功能材料[M]. 北京:化学工业出版社,2015:6-9.
(Zhang Yin, Li Xia, Xu Jian-tie, et al. Rare-earth functional materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 6-9.)
- [2] Liu Z G, Li M, Hu Y H, et al. Preparation of large particle rare earth oxides by precipitation with oxalic acid [J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26(2): 158-162.
- [3] Xiao H Y, Ai Z H, Zhang L Z. Nonaqueous sol-gel synthesized hierarchical CeO_2 nanocrystal microspheres as novel adsorbents for wastewater treatment [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2009, 113(38): 16625-16630.
- [4] Ni J B, Gao J, Wei H, et al. Controlled hydrothermal synthesis and excellent optical properties of two different kinds of CeO_2 nanocubes [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(15): 11029-11033.
- [5] Wang F, Zhang Y, Zhao Y X, et al. Novel synthesis of CeO_2 nanoparticles within formamide/Tri (ethyleneglycol) monododecyl ether/n-octane nonaqueous microemulsion systems [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2011, 32(6): 840-845.
- [6] Dudek M, Mosialek M, Mordarski G, et al. Ionic conductivity of the CeO_2 - Gd_2O_3 - SrO system [J]. *Archives of Metallurgy & Materials*, 2011, 56(4): 1249-1255.
- [7] Liao X H, Zhu J J, Xu J Z, et al. Preparation of monodispersed nanocrystalline CeO_2 powders by microwave irradiation [J]. *Chemical Communications*, 2001, 10(10): 937-938.

[8] Shimada H, Yamaguchi T, Suzuki T, et al. High power density cell using nanostructured Sr-doped SmCoO₃ and Sm-doped CeO₂ composite powder synthesized by spray pyrolysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 302 : 308 – 314.

[9] Suresh R, Ponnuswamy V, Mariappan R, et al. Influence of substrate temperature on the properties of CeO₂ thin films by simple nebulizer spray pyrolysis technique [J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (1) : 437 – 445.

[10] 李天旻. 草酸沉淀法/碳酸氢铵沉淀法制备稀土氧化物粉末 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013.

(Li Tian-min. Precipitation of oxalic acid/ammonium bicarbonate for preparation of rare earth oxide powders [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.)

[11] 向丽. 轻稀土氯化物静态焙烧制备稀土氧化物的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2010.

(Xiang Li. Study on the preparation of light rare earthoxide from rare earth chlorideroasted statically [D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.)

(上接第 196 页)

[4] Wang M, Mu S, Sun F, et al. Influence of rare earth elements on microstructure and mechanical properties of cast high-speed steel rolls [J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25 (4) : 490 – 494.

[5] 迟宏宵, 马党参, 徐辉霞, 等. 凝固速率对 M2 高速工具钢铸态组织的影响 [J]. 材料热处理学报, 2017 (1) : 94 – 99.

(Chi Hong-xiao, Ma Dang-shen, Xu Hui-xia, et al. Effect of solidification rate on as-cast microstructure of M2 high speed tool steel [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2017 (1) : 94 – 99.)

[6] Watari H, Davey K, Rasgado M T, et al. Semi-solid manufacturing process of magnesium alloys by twin-roll casting [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 155/156 : 1662 – 1667.

[7] Ramadan M, Takita M, Nomura H. Effect of semi-solid processing on solidification microstructure and mechanical properties of gray cast iron [J]. *Materials Science and Engineering : A*, 2006, 417 (1/2) : 166 – 173.

[8] Amin-Ahmadi B, Aashuri H. Semisolid structure for M2 high speed steel prepared by cooling slope [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210 (12) : 1632 – 1635.

[9] Serna M M, Rossi J L. MC complex carbide in AISI M2 high-speed steel [J]. *Materials Letters*, 2009, 63 (8) : 691 – 693.

[10] 石功奇, 周守则, 丁培道. 高速钢中的碳化物相 [J]. 钢铁, 1989 (2) : 66 – 70.

(Shi Gong-qi, Zhou Shou-ze, Ding Pei-dao. Carbide phase in high speed steel [J]. *Steel*, 1989 (2) : 66 – 70.)

[11] 俞峰, 许达, 罗迪. 高速钢中的碳化物缺陷 [J]. 钢铁研究学报, 2008 (6) : 1 – 6.

(Yu Feng, Xu Da, Luo Di. Carbide defects in high speed steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2008 (6) : 1 – 6.)

[12] Atkinson H V, Rassili A. A review of the semi-solid processing of steel [J]. *International Journal of Material Forming*, 2010, 3 (sup1) : 791 – 795.

[13] Flemings M C. Behavior of metal alloys in the semisolid state [J]. *Metallurgical Transactions : A*, 1991, 5 (22) : 957 – 981.

[14] Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes [M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 2007 : 70 – 87.