

热解产物 MgO 颗粒形貌对收率的影响

吕超¹, 牛丽萍², 赵秋月², 王文博²

(1. 东北大学秦皇岛分校 控制工程学院, 河北 秦皇岛 066004; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 热解工艺制备的 MgO 颗粒形貌各异, 粒径分布不均. 传统的数值模拟过程假设产物为同粒径的标准球形颗粒, 与实验结果存在一定的误差. 因此, 以射流热解制备 MgO 过程为研究对象, 引入伸缩因子等参数, 研究了几种特殊的非规则 MgO 颗粒在射流热解反应器出口的分布, 对比标准球形颗粒的分布结果进行讨论. 结果表明: 收缩因子 α 、丰满指数 k 及放缩径比 β 共同作用影响着 MgO 的收率. 当 $\alpha = -0.25, k = 1, \beta = 1$ 时, MgO 的收率较高, 为 96.88%; 当 $\alpha = 0.25, k = 2, \beta = 1.5$ 时, MgO 的收率较低, 为 80.39%.

关 键 词: 反应器; 热解; 非规则颗粒; 数值模拟; 收率

中图分类号: TQ 031.7

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)11-1579-05

Influence of the Granule Morphology of MgO Particles on the Yield of Pyrolysis Products

LYU Chao¹, NIU Li-ping², ZHAO Qiu-yue², WANG Wen-bo²

(1. School of Control Engineering, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LYU Chao,

E-mail: lvhao@neuq.edu.cn)

Abstract: The MgO particles prepared by pyrolysis process possess different morphologies and uneven size distribution of the particles. There are some errors from the traditional numerical simulations to the experimental results, where the particles assume to be the standard spherical and same-sized particles. Therefore, an extension factor (α), fullness factor (k) and shrinkage ratio (β) are introduced to characterize the distributions of several specific types of irregular MgO particles inside a jet-flow pyrolysis reactor. All three parameters are found to affect the yield of MgO particles greatly. When the parameters of α, k and β are $-0.25, 1$ and 1 , respectively, the yield is maximum with a value of 96.88%, while it becomes a lower one of 80.39%, corresponding to $\alpha = 0.25, k = 2$ and $\beta = 1.5$.

Key words: reactor; pyrolysis; irregular spherical particle; numerical simulation; yield

微纳米级氧化镁产品具有特殊的光、电、磁、化学特性, 硬度高、纯度高和熔点高, 广泛应用于电子、催化、陶瓷、油品、涂料等领域^[1-3]. 本课题组采用熔融态氯化镁直接高温热解制备 MgO, 设备采用自主研发的文丘里管射流反应器. 经过大量的理论及实验研究^[4-5], 射流热解反应器技术具有反应速度快、反应均匀程度好、生成物质量好、无污染气体排放等优势. 实验过程中产物 MgO 颗粒形貌各异, 并不是全部为标准球形颗

粒, 在理论研究和数值模拟过程中, 通常会对颗粒形貌进行理想化处理, 设置产物颗粒为尺寸均一的标准球形颗粒, 以便节约推导及计算资源^[6]. 但此种处理方式与实验结果存在一定的误差, 为减小数值模拟与实验结果的误差, 国内外专家学者进行了一系列的研究. Wang^[7] 利用本征函数展开及域分解法研究了 Stokes 流场, 并提出了单个正方形截面所受曳力的经验公式; Zhou 等^[8] 采用了离散元模拟与物理试验相结合的方法, 测量出

收稿日期: 2019-01-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374064, 51904069); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N172303012); 东北大学秦皇岛分校科研启动资金资助项目(XNY201808); 河北省自然科学基金资助项目(E2019501085).

作者简介: 吕超(1985-), 男, 辽宁黑山人, 东北大学秦皇岛分校讲师, 博士; 牛丽萍(1974-), 女, 河南周口人, 东北大学教授, 博士生导师.

颗粒的大小、滑动和滚动摩擦系数等相关参数,并研究了所测颗粒参数对颗粒堆积的影响。但目前研究多集中于非规则颗粒的曳力变化和运动特性分析,伴随着化学反应的非规则颗粒的运动特性研究并不多见。

本文引入收缩因子等参数^[9]对标准球形产物颗粒进行收缩变换,目前属于探索性研究,未能穷尽所有的颗粒形貌变化,只选择几种基本变形的颗粒进行模拟研究。对比标准球形颗粒在射流热解反应器内的分布结果进行讨论,力求寻找颗粒形貌对分布的影响规律。

1 伸缩因子基本变形及动力学方程

由试验研究结果得出, MgCl_2 热解过程的反应速率方程^[10]为

$$J_{\text{MgCl}_2} = \frac{dC_{\text{MgCl}_2}}{dt} = -17\,369.65 e^{\frac{-105\,095}{RT}}. \quad (1)$$

MgCl_2 气相氧化合成中包括化学反应、前驱体成核、粒子表面生长和凝聚四个基本过程,整个反应过程如图 1 所示。

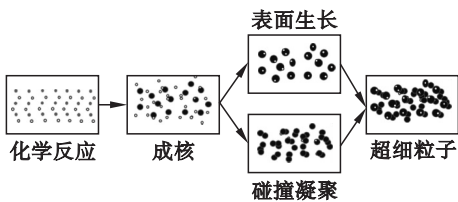


图 1 气相反应过程图示

Fig. 1 Schematic of gas phase reaction process

通过伸缩因子 α 、丰满指数 k 和放缩径比 β 对动力学模型中表面生长模型进行修正,其中伸缩因子 α 的正负表示球形颗粒伸缩方向, α 的大小表示球形颗粒伸缩幅度,丰满指数 k 表示伸缩幅度的陡峭程度。 β 为放缩径比,值越大,颗粒不规则区域越大,可表征颗粒表面的粗糙程度。

原表面生长模型:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(t, x) = I_2 [S_{x-1} c(t, x-1) - S_x c(t, x)]. \quad (2)$$

式中: $c(t, x)$ 为粒子浓度; I_2 为表面沉积率; S_x 为 x 颗粒的表面积。定义单个粒子沉积过程体积为 $V - V_0$ 到 V , 表面积为 $S - S_0$ 到 S 。方程描述了颗粒从 $x-1$ 到 x 变化时,反应速率与颗粒的表面积和浓度成正比。

$$\frac{dC}{dt} = -(k_g + k_s A_D) C, \quad (3)$$

$$I_1 = k_g C N_A, \quad (4)$$

$$I_2 = k_s C N_A. \quad (5)$$

其中: C 为前驱体质量分数; k_g 为前驱体部分成核速率; $k_s A_D$ 为表面沉积速率; A_D 为控制密度; k_s 为表面面积与体积之比。对于不规则颗粒,选定一个半径为 r 的小球体和半径为 R 的大球体。根据数学定理,不规则颗粒的表面积为 \tilde{S} , 存在 $4\pi r^2 \leq \tilde{S} \leq 4\pi R^2$, 不规则颗粒的体积 \tilde{V} 存在 $\frac{3}{4}\pi r^3 \leq \tilde{V} \leq \frac{3}{4}\pi R^3$, 根据介值定理,则必存在 $r \leq r_2 \leq r_1 \leq R$, 使得 $\tilde{S} = 4\pi r_1^2, \tilde{V} = \frac{4}{3}\pi r_2^3$ 。

对不规则形状的颗粒进行简化伸缩变形,引用伸缩因子修正。三个坐标方向的伸缩系数分别设置为 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, 丰满指数为 k_1, k_2, k_3 , 则不规则图形伸缩变换为球体可表示为

$$\tilde{S} = \frac{4}{3}\pi (1 + \alpha_1)^{k_1} (1 + \alpha_2)^{k_2} (1 + \alpha_3)^{k_3} \tilde{r}_1^2,$$

$$\tilde{V} = \frac{4}{3}\pi (1 + \alpha_1)^{k_1} (1 + \alpha_2)^{k_2} (1 + \alpha_3)^{k_3} \tilde{r}_2^3.$$

设 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha, k_1 = k_2 = k_3 = k$, 则

$\tilde{S} = 4\pi (1 + \alpha)^{2k} \tilde{r}_1^2, \tilde{V} = 4\pi (1 + \alpha)^{3k} \tilde{r}_2^3 / 3, \tilde{r}_1 = \beta \tilde{r}_2$, 其中, $k \in \mathbf{N}$ (自然数集), $r \leq \tilde{r}_1 \leq R, r \leq \tilde{r}_2 \leq R$ 。令 $\tilde{r}_1 = \beta \tilde{r}_2$ 。对于紧密的不规则形状颗粒, $\beta \geq 1$, 特殊情况下,不规则形状颗粒的表面积和体积等于同一个规则球体的表面积和体积,则 $\beta = 1, \tilde{r}_1 = \tilde{r}_2$ 。

$A_D = \frac{3\beta^2}{(1 + \alpha)^k r_2}$, 修正后气-气反应动力学方程为

$$\frac{dC}{dt} = - \left(\frac{I_1}{C N_A} + \frac{3I_2 \beta^2}{C N_A (1 + \alpha)^k r_2} \right) C. \quad (6)$$

假设粒子合并成球形初级粒子,系统中的颗粒瞬间部分烧结,则初始粒子存在:

$$\frac{V}{V_0} = (1 + \alpha)^{3k} \left(\frac{r_2}{r_0} \right)^3 = \frac{(1 + \alpha)^{3k}}{\beta^3} \left(\frac{S}{S_0} \right)^{3/2}, \quad (7)$$

$$S_0 = 4\pi \left(\frac{3m_0}{4\pi \rho_s} \right)^{2/3}, \quad (8)$$

$$S = \frac{\beta^2}{(1 + \alpha)^2} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3}, S_0 = \frac{\beta^2}{(1 + \alpha)^2} S_0 x^{2/3}. \quad (9)$$

2 数学建模

2.1 模型的建立

图 2a 为熔融态氯化镁直接氧化热解反应器尺寸图,反应器进出口截面直径 $d_1 = d_2 = 80 \text{ mm}$, 收缩角 Ψ 为 20° , 扩压角 Ω 为 8° 时能量损失最

小,而且扩压段的长度能设计得更长,这样能保证停留时间大于反应时间,使反应能在文丘里管内充分反应完全.射流反应器中喉口的直径 $d_e=0.4\times d_1=0.4\times 80=32\text{ mm}$,喉口段长度 $L_e=d_e=32\text{ mm}$,反应器的收缩段长度为 $L_1=136\text{ mm}$,扩压段长度 $L_2=343\text{ mm}$.根据氯化镁射流热解反应器尺寸,应用 GAMBIT 建立几何模型,并采用 ICEM 划分几何模型为结构化网格,网格数量为 410×10^3 个,如图 2 所示.

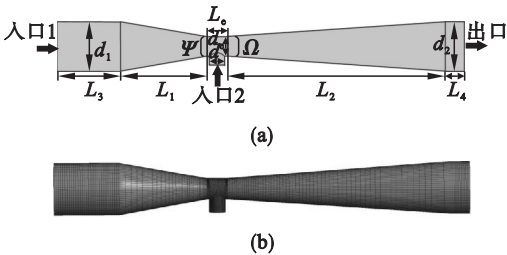
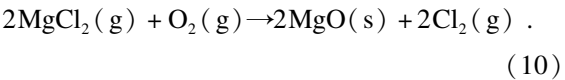


图 2 反应器建模及网格划分
Fig. 2 Reactor modeling and meshing
(a)—反应器尺寸; (b)—模型.

2.2 边界条件的选择

数值模拟采用三维非稳态算法,选用欧拉多相流模型,选取有限体积法离散微分方程.对于射流反应器内的湍流流动采用标准 $k-\varepsilon$ 双方程模型.采用基于压力-速度耦合的 SIMPLE 算法,二阶迎风格式对控制方程进行差分,除 energy 项收敛到 10^{-6} 外其他项均收敛到 10^{-4} .

文中涉及的主要反应为



根据物理实验得到氯化镁热解反应动力学方程中的指前因子和表观活化能等数据,编译 UDF 程序模拟熔融态 MgCl_2 热解反应过程.边界条件如表 1 所示,物质选择为 $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{MgO}$,熔融态 $\text{MgCl}_2, \text{Cl}_2$,所有物质物性参数由无机热力学手册查得,其中 MgO 粒径设置为 $1\text{ }\mu\text{m}$.如图 2 所示,设置射流反应器水平方向左侧截面为 O_2 入口,右侧截面为自由出口,反应器垂直方向的正下方截面为 N_2 与 MgCl_2 入口.

表 1 边界条件
Table 1 Boundary conditions

入口 1 O_2	入口 2 $\text{N}_2 + \text{MgCl}_2$	出口
速度入口	速度入口	自由出口
—	120 L/h	120 L/h + 100 g/h

2.3 监测面的选择

如图 3 所示,为了深入研究反应器内部流体

传质、传热过程,选择 5 个监测面进行分析,从左到右依次为 $Z_1=0.266\text{ m}, Z_2=0.35\text{ m}, Z_3=0.45\text{ m}, Z_4=0.55\text{ m}, Z_5=0.641\text{ m}$.

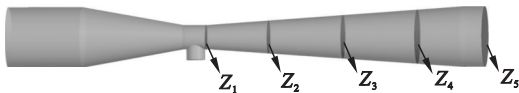


图 3 监测面的选择
Fig. 3 Selection of monitoring surface

3 结果与讨论

3.1 模型的验证

如表 2 所示,在出口处收集的生成物 Cl_2, MgO 的模拟结果与理论计算误差小于 10%,在可接受范围内,所选择动力学模型、边界条件设定基本准确,产生误差的原因可能是因为生成的 MgO 颗粒在射流反应器管道内沉积造成.

表 2 模型验证
Table 2 Model validation

变量	入口 MgCl_2	出口 Cl_2	出口 MgO
	$\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
实验值	100	24.043	41.128
模拟计算值	100(设定)	22.512	40.151
误差率/%	—	6.801	2.105

3.2 不同形状颗粒的浓度分布

图 4 为标准球形颗粒 MgO 在射流热解反应器内的质量分数分布, MgO 初始质量分数为 0,随着 MgCl_2 热解反应的进行而产生,由于 MgO 密度远高于气相流体,其受重力的影响沉积在喉口及扩张管道的中下部,质量分数变化成明显层状分布,即有明显的浓度梯度变化趋势.

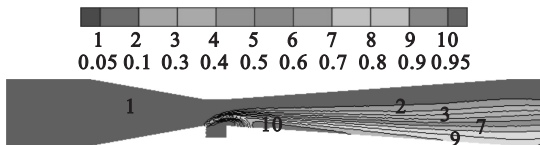


图 4 反应器中 MgO 质量分数分布云图
Fig. 4 Concentration contours of MgO in the reactor

图 5 为参数变化对颗粒形貌影响示意图.研究非标准球形颗粒 MgO 在反应器内的分布,分别取 $\alpha=-0.25, 0, 0.25; k=1, 2, 3; \beta=1, 1.25, 1.5$,代表颗粒伸缩的方向及幅度、曲面伸缩的陡峭程度、颗粒表面的粗糙程度不同,共 27 种颗粒,其中 $\alpha=0, k=1, \beta=1$ 代表标准球形颗粒.分析监测面 $Z_1\sim Z_5$ 上 MgO 的平均质量分数变化趋势.定义收率为出口处实际收集到 MgO 的量与 MgO

完全热解反应生成的 MgCl_2 理论值的比值.

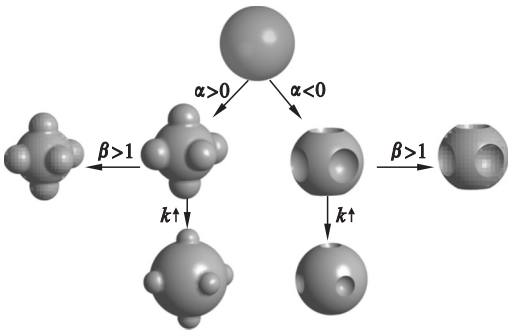


图 5 参数变化对颗粒形状影响示意图
Fig. 5 Effects of parameter changes on particle shapes

当 $\alpha = 0$ 时,丰满指数 k 失效,此时得到放缩径比 β 不同时监测面上 MgO 质量分数变化趋势,如图 6 所示, $\beta = 1.25$ 时反应器内 MgO 的平均质量分数与 $\beta = 1$ (标准球形颗粒) 的情况差别不大,在 $Z_1 \sim Z_2$ 区间 $\beta = 1.5$ 时, MgO 的平均质量分数高于 $\beta = 1$ 的情况,在 $Z_3 \sim Z_5$ 区间 $\beta = 1.5$ 时, MgO 的平均质量分数高于 $\beta = 1$ 的情况. 说明生成物 MgO 颗粒表面越粗糙,越容易在反应器内沉积,出口收集起来越困难.

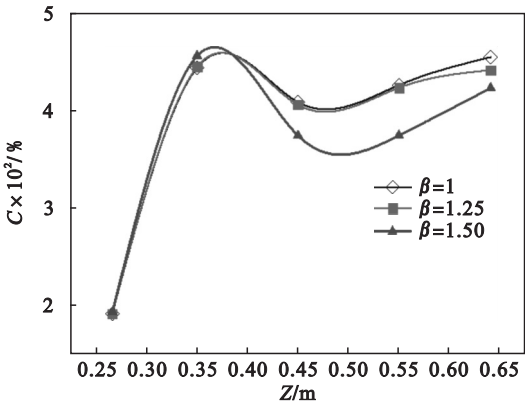


图 6 放缩径比 β 不同时监测面上 MgO 质量分数的变化
Fig. 6 MgO concentration profile at the monitoring surfaces with different shrinkage ratio β

当 $\alpha = -0.25$ 时,颗粒向内收缩,丰满指数 k 与放缩径比 β 的变化对各监测面上生成物 MgO 质量分数的影响如图 7 所示. 放缩径比 β 越大,生成物 MgO 颗粒表面越粗糙,越容易在反应器内沉积,出口处回收越困难. 丰满指数 k 越大,丰满度越差,不规则颗粒的平均粒径越大,越不利于 MgO 的回收. 当 $\alpha = -0.25$, $k = 1$, $\beta = 1$ 时,生成物 MgO 的收率较高为 96.88%,当 $\alpha = -0.25$, $k = 3$, $\beta = 1.5$ 时,生成物 MgO 的收率较低为 86.17%.

当 $\alpha = 0.25$ 时,颗粒向外扩张,观察丰满指数 k 与放缩径比 β 的变化对各监测面上生成物 MgO

质量分数的影响如图 8 所示. 生成物 MgO 颗粒为不规则形状时,在出口处的质量分数均低于规则颗粒情况,即 $\alpha = 0$, $\beta = 1$, $k = 1$. 放缩径比 β 越大,生成物 MgO 颗粒表面越粗糙,越容易在反应器内沉积,出口处回收越困难. 丰满指数 k 越大,丰满度越差,越容易形成尖锐角,越不利于生成物 MgO 的流动,而另一方面, $\alpha = 0.25$ 时,丰满指数 k 越大,不规则颗粒的平均粒径越小,越利于生成物 MgO 的回收. 当 $\alpha = 0.25$, $k = 1$, $\beta = 1.5$ 时,生成物 MgO 的收率较高为 95.36%,当 $\alpha = 0.25$, $k = 2$, $\beta = 1.5$ 时,生成物 MgO 的收率较低为 80.39%.

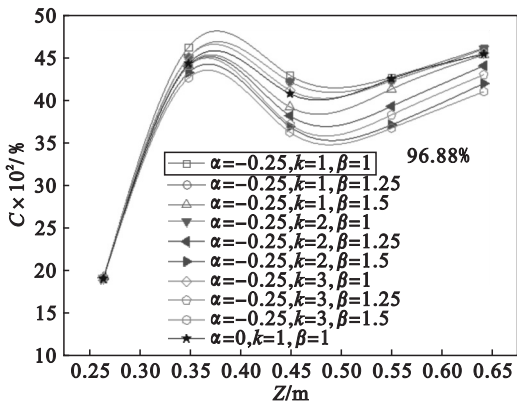


图 7 $\alpha = -0.25$ 时, β 与 k 对监测面上 MgO 质量分数的影响
Fig. 7 Effects of β and k on MgO concentration at the monitoring surface when the α is -0.25

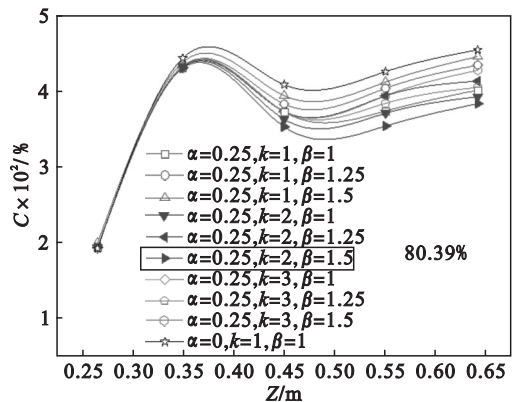


图 8 $\alpha = 0.25$ 时, β 与 k 对监测面上 MgO 质量分数的影响
Fig. 8 Effects of β and k on MgO concentration at the monitoring surface when the α is 0.25

综上分析,伸缩因子 α 变化趋势对生成物 MgO 质量分数的影响表明,当 $\alpha \neq 0$ 时,即颗粒发生伸缩变化,会影响 MgO 的收率,通常不规则度的变化会影响 MgO 的收率. 当 $\alpha = -0.25$, $k = 1$, $\beta = 1$ 时, MgO 的收率较高为 96.88%,当 $\alpha = 0.25$, $k = 2$, $\beta = 1.5$ 时, MgO 的收率较低

为 80.39% .

4 结 论

- 1) 随着热解反应的进行,反应器中生成 MgO,MgO 受重力的影响沉积在喉口及扩张管道的中下部,MgO 质量分数变化有明显的梯度变化趋势.
- 2) 收缩因子、丰满指数及放缩径比共同作用影响着 MgO 的收率.当 $\alpha = -0.25$, $k = 1$, $\beta = 1$ 时,MgO 的收率较高为 96.88%,当 $\alpha = 0.25$, $k = 2$, $\beta = 1.5$ 时,MgO 的收率较低为 80.39% .

参考文献:

[1] 刘源滔,刘富舟,杜玮,等.水氯镁石喷雾热解制备氧化镁[J].材料科学与工程学报,2018,36(6):1010-1015.
(Liu Yuan-tao, Liu Fu-zhou, Du Wei, et al. Preparation of magnesium oxide from bischofite by spray pyrolysis[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2018, 36(6): 1010-1015.)

[2] 管洪波,王培,王晖,等.高比表面纳米 MgO 的制备及其影响因素研究[J].物理化学学报,2006(7):804-808.
(Guan Hong-bo, Wang Pei, Wang Hui, et al. Preparation of nanometer magnesia with high surface area and study on the influencing factors of the preparation process [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006(7): 804-808.)

(上接第 1578 页)

[8] Mehr Y V, Toroghinejad M R, Rezaeian A. Mechanical properties and microstructure evolutions of multilayered Al-Cu composites produced by accumulative roll bonding process and subsequent annealing [J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2014, 601: 40-47.

[9] 祖国胤,李小兵,丁明明,等.异步轧制铜/铝双金属复合板变形行为的研究[J].东北大学学报(自然科学版),2011,32(5):675-678.
(Zu Guo-yin, Li Xiao-bing, Ding Ming-ming, et al. Investigating deformation behavior of asymmetrically rolled Cu/Al bimetal clad sheets [J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2011, 32(5): 675-678.)

[10] Jamaati R, Toroghinejad M R. Investigation of the parameters of the cold roll bonding (CRB) process [J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2010, 527(9): 2320-2326.

[11] Wang M, Wang P, Chang D X, et al. The study of impact rule of Si element on Cu/Al composite interface compounds [J].

[3] Flemming J A, Vanner S J, Hookey L C. Split-dose picosulfate, magnesium oxide, and citric acid solution markedly enhances colon cleansing before colonoscopy: a randomized, controlled trial [J]. *Gastrointestinal Endoscopy*, 2012, 75(3): 537-5440.

[4] Niu L P, Zhang T A, Ni P Y, et al. Fluidized-bed chlorination thermodynamics and kinetics of Kenya natural rutile ore [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(11): 3448-3455.

[5] Lu C, Zhao Q Y, Zhang Z M, et al. Numerical simulation of fluid dynamics in rare earth chloride solution in a jet-flow pyrolysis reactor [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 3: 997-1003.

[6] Niu L P, Ni P Y, Zhang T A, et al. Mechanism of fluidized chlorination reaction of Kenya natural rutile ore [J]. *Rare Metals*, 2014, 33(4): 485-492.

[7] Wang C. Stokes flow through an array of rectangular fibers [J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 1996, 22(1): 185-194.

[8] Zhou Y C, Xu B H, Yu A B, et al. An experimental and numerical study of the angle of repose coarse spheres [J]. *Powder Technology*, 2002, 125(1): 45-54.

[9] Lyu C, Zhang T A, Dou Z H, et al. Numerical simulations of irregular CeO₂ particle size distributions [J]. *JOM*, 2019, 71: 34-39.

[10] 王文博,牛丽萍,张延安,等.熔融氯化镁热解装置设计与研究[J].稀有金属,2015,39(7):623-629.
(Wang Wen-bo, Niu Li-ping, Zhang Ting-an, et al. Design and study on pyrolysis device for molten magnesium chloride [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, 39(7): 623-629.)

Advanced Materials Research, 2014, 887/888: 43-48.

[12] Lee W B, Bang K S, Jung S B. Effects of intermetallic compound on the electrical and mechanical properties of friction welded Cu/Al bimetallic joints during annealing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 390(1/2): 210-219.

[13] Guo Y, Liu G, Jin H, et al. Intermetallic phase formation in diffusion-bonded Cu/Al laminates [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(8): 2467-2473.

[14] Li X, Zu G, Wang P. High strain rate tensile performance and microstructural evolution of Al/Cu laminated composite under dynamic loading [J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2014, 612: 89-95.

[15] 沈黎.铝-铜,钢-铝层状金属复合材料的界面反应研究[D].昆明:昆明理工大学,2002.
(Shen Li. Study on interfacial reaction of Al-Cu, steel-allaminated composites [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2002.)