文章编号:1673-5005(2006)06-0132-05

超细颗粒声场流态化机理研究

王铭华,郭庆杰,陈 爽

(中国石油大学 化学化工学院,山东 东营 257061)

摘要:在内径为 56 mm 的声场流化床中,以超细颗粒二氧化硅为实验物料,在声压水平为 90~105 dB 系统内考察了声波对超细颗粒流化行为和聚团尺寸的影响,并根据粘性颗粒聚团在流化床中的能量平衡分析,建立了能量平衡模型。结果表明,当声压级大于 100 dB 时,声波可以有效地消除节涌、抑制沟流、降低临界流化速度、减小聚团尺寸,显著地改善超细颗粒的流化质量。声场强度越大,颗粒聚团的直径越小。

关键词:聚团;声压级;声波频率;粘性力;纳米颗粒

中图分类号:O 429;O 368 **文献标识码**:A

Fluidization mechanism of ultrafine particles with sound assistance

WANG Ming-hua, GUO Qing-jie, CHEN Shuang

(*College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Dongying* 257061, *Shandong Province*, *China*)

Abstract: The fluidization behaviors of SiO_2 particles were investigated in a fluidized bed of 56 mm in inter-diameter under different sound pressure levels. The sound wave is generated by a loudspeaker located above the bed, and its sound pressure level (SPL) varies from 90 to 105 dB. The effects of sound wave on the fluidization behaviors and agglomerate size were discussed. Based on the analysis of energy balance of cohesive agglomerates in a fluidized bed with sound assistance, an energy balance model was developed. The results show that the acoustic field can diminish slugging, restrain channels, reduce minimum fluidization velocities and agglomerate size, and dramatically improve the fluidization quality when the sound pressure level exceeds 100 dB. The diameter of SiO_2 particle agglomerate is decreased with an increase in sound pressure levels at a given sound frequency.

Key words: agglomerate; sound pressure level; sound frequency; cohesive force; nanoparticle

超细颗粒通常是指尺寸介于原子团簇与微粉之间、粒径在 1~1 000 nm 范围内的固体颗粒,属 Geldart[1]分类法典型的 C 类颗粒。超细颗粒的流化特性与普通粉体有很大的差异,在较低气速时超细颗粒由于强烈的粒间粘附作用形成聚团,难以正常流化,流化时易形成横向裂纹和纵向沟流,产生节涌、沟流、聚团等不良的行为,极大地限制了流态化技术在超细颗粒及粘性颗粒的制备、改性及催化反应等过程中的应用。一般采用两种方法改善超细颗粒的流化性能:一种是利用颗粒的本征特性,对颗粒的表面改性;另一种是通过外力场,如振动场、磁场和声场等,利用附加能量来削弱粒子间的粘附。声场流态化有其独特的优势,可以有效降低流化床中超细颗粒聚团的尺寸,使之在很低的操作气速下实现稳定流化,显著地改善超细粉体的流化质量,而且声能还具有不受颗粒物性限制,可采用辐射方式引入流化床的优点。笔者以 SiO_2 超细颗粒为物料,在内径为 56 mm 的声场流化床中,考察声压对纳米级颗粒流化特性的影响。

1 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示,主要由流化床、流量计、声波发生系统和测试系统构成。来自压缩机的空气经硅胶干燥器干燥,转子流量计计量后进入床内,最后经布袋过滤后放空。

流化床床体由玻璃制成,内径 56 mm,高 1 600

收稿日期:2006-04-10

基金项目:山东省自然科学基金重点项目(Z2003B01)和国家自然科学基金项目(20490200)

作者简介:王铭华(1982-),男(汉族),山东青岛人,硕士研究生,研究方向为流态化工程。

万方数据

mm。气体分布板为钢制多孔板，开孔率为 1%，在分布板上铺了 3 层 200 目的不锈钢丝网，使气体均匀分布。

声波发生系统包括 1 台带功放的数字信号发生器（型号 WY1603，频率 1 mHz～10 kHz）和 1 只扬声器（型号 YD166-24，功率 60 W）。数字信号发生器用来产生特定频率的波形，通过功率放大器放大后送入扬声器，产生声波，经空气传播进入流化床。

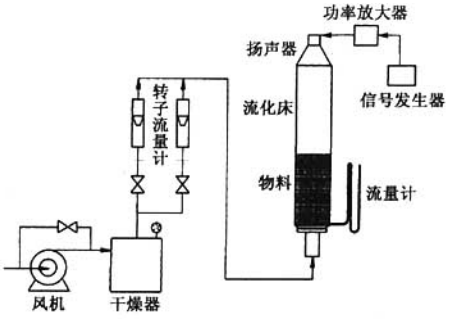

图 1　实验装置

测试系统包括声压、床层压降及床高的测量。声压的测量采用分贝仪（8925 型，声压范围 0～130 dB）；床层压降用 U 型管压差计测量；床高采用目测法测量。

实验原料是纳米级二氧化硅颗粒，其主要性质如下：500 nm SiO_2 的松装密度为 152 kg/m^3，5～10 nm 的松装密度为 116 kg/m^3，二者均属于 Geldart C 型。

2　实验结果

2.1　500 nm SiO_2 无声场时的流化现象

无声场引入流化床时，SiO_2 超细颗粒流化时的压降曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出，SiO_2 超细颗粒经历了活塞流、沟流和聚团流化 3 个阶段。气体进入床层后，由于超细粉体透气性很差，床层压降（Δp）随表观气速（u）增加迅速升高；然后，超细颗粒床层形成一活塞缓慢上升，升至某高度后，活塞崩塌，形成块状掉落于分布板上，气体从块间间隙流过，形成沟流，床层压降降至最低；此后，压降在一个较宽的气速范围（0.017～0.079 m/s）内增加很小，表明沟流在一较宽的范围内稳定存在。

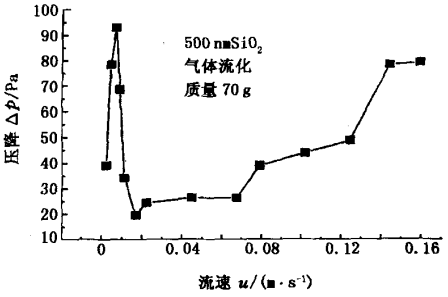

图 2　床层压降与流速的关系

继续增大气速，沟流壁面处的粉体在气流剪切作用下，形成较小的聚团进入沟流，并被气流流化，床层压降上升，高度增加。随着气速的进一步增加，流化范围扩大；当气速超过临界流化速度（0.144 m/s）时，全部物料流化，压降不再随气速增加而改变，但由于有粉体带出，床层压降低于理论压降。

2.2　在同一频率不同声场强度下的流化现象

在流化床中加入 70 g 的 SiO_2，在声波频率为 50 Hz、声压为 95.4，100.2，103.2 dB 时，纳米 SiO_2 超细颗粒流化时的压降-流速曲线 如图 3 所示。在上述条件下，由于声波的引入，流化过程中没有再出现活塞流，沟流也得到很好的抑制或消除。

声压在 95.4，100.2 dB 时有沟流发生，超过 103.2 dB 后，没有再发生沟流。流化时 SiO_2 没有出现活塞流，沟流和节涌完全消失。声波的引入显著地降低了物料的最小流化速度。

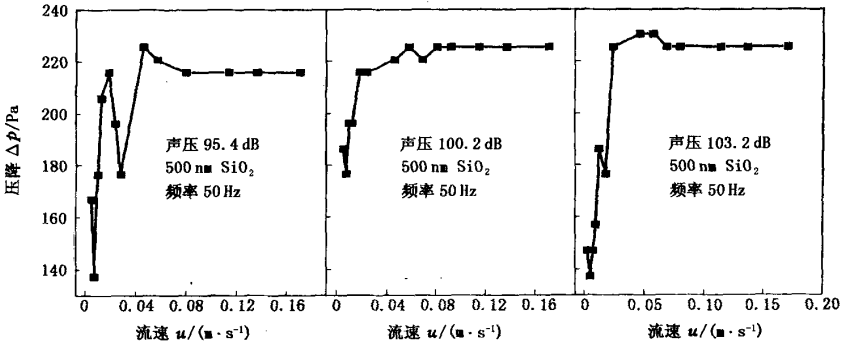

图 3　不同声压下床层压降与流速的关系

万方数据

2.3 SiO_2 聚团尺寸随声强变化趋势

纳米级的 SiO_2 自身存在很强的范德华力,流化时容易形成较大的聚团,影响流化质量。在声波频率为 50 Hz,声压为 95.4,100.2,103.2 dB 时,粒径分别为 500 nm 和 5～10nm SiO_2 超细颗粒在不同声压级下的聚团结果见图 4。由于引入声场的作用,随着声场强度的增加,聚团尺寸(d_p)变小,取 30 个尺寸最大的颗粒聚团,计算聚团直径的算术平均值,结果见表 1。

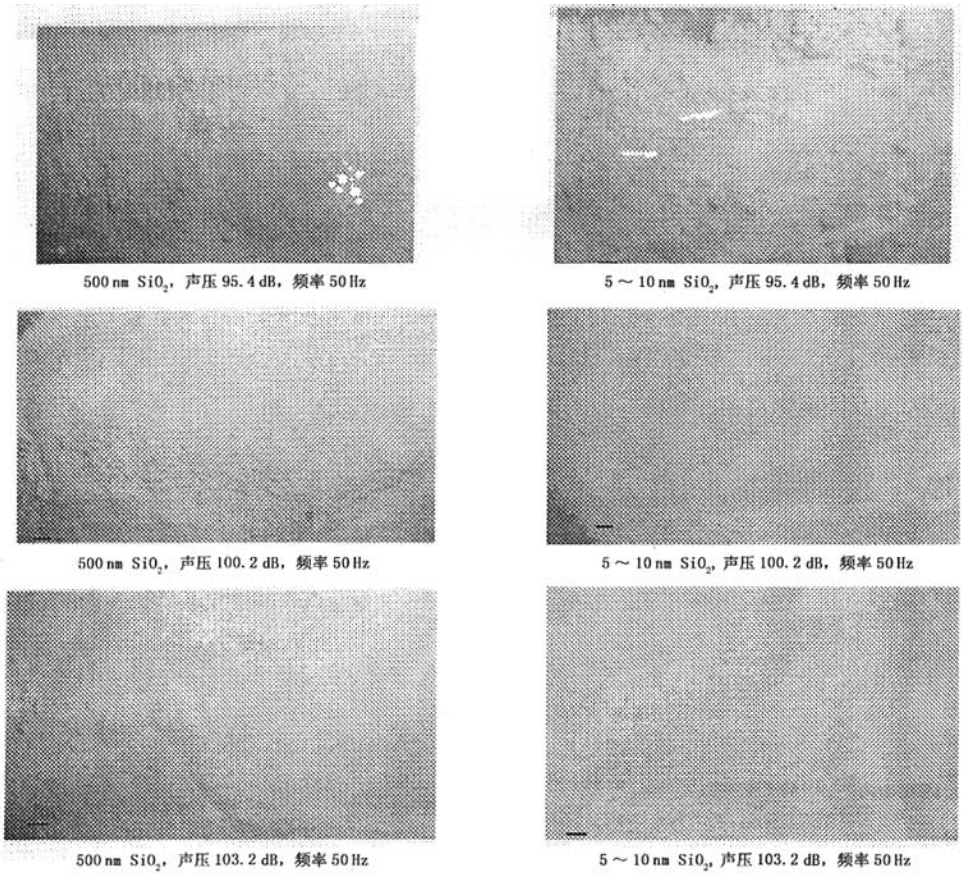

图 4 不同声压下 SiO_2 的聚团

表 1 聚团平均直径

SPL/dB	500 nm	5～10 nm
95.4	2.67	2.17
100.2	1.48	1.4
103.2	1.43	1.3

3 讨 论

超细颗粒间存在的很强的粘附力是决定其特有流化行为的根本原因。实验结果表明,在没有声场时,原生粒径约为 500 nm 的 SiO_2 与其他超细颗粒相似,仍然经历了活塞流、沟流、聚团流化 3 个阶段,形成的聚团尺寸较大,临界流化速度较高。引入适当频率及声压的声波后,能有效地消除节涌、抑制沟流、降低流化床中超细颗粒聚团的尺寸,使之在低气速下实现稳定流化,显著地改善了超细颗粒的流化质量。

声场中声能量传递靠动量交换进行。由于声波对介质的高速周期性拉伸和压缩,使聚团产生周期性震荡,克服聚团之间的粘性力而处于流化状态。介质在声压高速交替变化要克服颗粒间粘附力。声压级越高,作用于聚团的交变声压绝对值越大,越有利于聚团的振动加速度的提高。

因此,声场对聚团的作用可以从能量方面来考虑,声场中声能量对颗粒聚团起到破碎作用,使大聚团破碎变成小聚团。

万方数据

3.1　聚团的破碎

实验显示，在一定表观气速下，粘性颗粒以聚团形式流化。引入声场后，聚团破碎。因此，可以用聚团破碎来说明流化特性，如图 5 所示。聚团破碎与否，取决于作用于聚团的各种能量平衡。

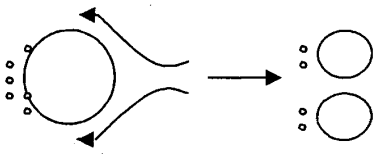

图 5　聚团的破碎

能量平衡分析的假设如下：(1)聚团为球形，其直径为 d_{a1}；(2)空气经过硅胶干燥，不考虑液体桥力，颗粒之间仅有范德华力；(3)聚团破碎后形成两个尺寸相等的聚团。

在引入声场的粘性颗粒流化床中，作用于聚团的能量有层流剪切产生的能量(E_{lam})、聚团的动能(E_{kin})以及声场能量(E_{sou})。这 3 种能量都能对聚团起到破碎的作用。当这 3 种能量总和与破碎聚团所需的能量(E_{coh})相等时，聚团处于平衡状态。

(1)层流剪切产生的能量。在低速流化床中，聚团在流体中运动受到流体对聚团的剪切作用，其能量表达式[2]为

$$E_{lam}=3\pi\mu u_{mf,a}d_{a1}^2. \tag{1}$$

式中，μ 为气速；$u_{mf,a}$为聚团最小流化速度。

(2)聚团的动能。聚团在流体中运动自身具有动能，表达式为

$$E_{kin}=\frac{\pi}{6}d_{a1}^3\rho_{a1}\frac{u^2}{2}. \tag{2}$$

式中，d_{a1}为聚团直径；ρ_{a1}为聚团密度。

(3)声场能量。声波的传播方式为简谐波，声场中声能量传递靠动量交换进行。传播的介质为空气。作用在聚团上的声场能量[3]为

$$E_{sou}=\frac{1}{8}\pi d_{a1}^2\rho_f\omega^2A^2c. \tag{3}$$

式中，ω 为角速度；A 为振幅；c 为声速；ρ_f为流体密度。

(4)破碎聚团所需的能量。当颗粒聚团从中间破碎时，聚团需要克服粘性力对它所做的功，根据文献[4]可知

$$E_{coh}=\frac{\pi}{96}d_a^2 1.61\varepsilon_a^{-1.48}\frac{1-\varepsilon_a}{\varepsilon_a}\frac{A_H}{d_p}\frac{1}{Z_0}. \tag{4}$$

式中，ε_a 为床层空隙率；A_H 为 Hamaker 常数；Z_0 为两聚团刚破碎时的初始间距；d_p 为颗粒平均直径。

能量平衡时，有

$$E_{lam}+E_{kin}+E_{sou}=E_{coh}. \tag{5}$$

将式(1)～(4)代入式(5)得

$$3\pi\mu u_{mf,a}d_{a1}^2+\frac{\pi}{6}d_{a1}^3\rho_{a1}\frac{u^2}{2}+\frac{1}{8}\pi d_{a1}^2\rho_f\omega^2A^2c=\frac{\pi}{96}d_{a1}^2 1.61\varepsilon_a^{-1.48}\frac{1-\varepsilon_a}{\varepsilon_a}\frac{A_H}{d_p}\frac{1}{Z_0}.$$

整理得

$$d_{a1}=\frac{\frac{1}{96}1.61\varepsilon_a^{-1.48}\frac{1-\varepsilon_a}{\varepsilon_a}\frac{A_H}{d_p}\frac{1}{Z_0}-\rho_f\omega^2A^2c/8-3\mu u_{mf,a}}{\rho_{a1}u^2/12}. \tag{6}$$

在流化床中，聚团达到动态平衡。由式(6)看出，除了流化床本身对颗粒聚团的作用外，声场对聚团的作用也很明显。当声场频率一定时，随着声场强度的增加，聚团直径减小。颗粒聚团直径减小到一定值时，声场对聚团便不能起到破碎作用。由于颗粒聚团直径的减小，撞击到聚团表面的空气分子数减少，聚团得到声场能量降低，小于颗粒破碎时需要的声能。因此在一定声场能量下存在一个最大聚团直径。该直径可以用公式来求解。在一定频率下，不同的声压级对应不同的最大聚团直径，声压级越大，聚团直径越小，床层越容易流化；声压级越小，聚团直径越大，床层越难以流化。

3.2　声波的衰减

声波在流化床中传播时，流化床的截面积与以扬声器为圆心的球面相比很小，可以将声波看作平面波。平面波在介质中传播时，介质总要吸收一部分波的能量，因此波的能流密度将随振幅的减弱而适当减小，这种现象叫做波的吸收或波的衰减。在纯媒质中产生声吸收的原因是媒质的粘滞、热传导以及媒质的微观过程引起的弛豫效应。由于媒质中的悬浮微粒对媒质作相对运动的摩擦损耗，以及声波对粒子的散射引起了附加的能量耗散，是非纯媒质中声吸收的主要原因[5]。气固两相流中声波的吸收和衰减则更加明显。显然，达到同样的流化情况时声场强度要大于理论声场强度。随着床层深度的加深，作用在流化床内部的声强也随之衰减，声场对聚团的作用也减弱，聚团的直径则变大。

声波频率对聚团的影响则较为复杂，首先声波在介质中的衰减程度与频率的平方成正比。频率越高衰减越大，声压级就减小得越快，这对声场流化是不利的。但频率增大会增大介质质点和聚团振动的加速度，促使克服聚团间的粘性力。因此，在保证考虑衰减因素后且有足够强度声压级的前提下，提高声波频率，有利于减小聚团尺寸。

万方数据

4 结 论

(1)超细颗粒在引入声场后,可有效地消除流化床中的节涌、抑制沟流、降低流化床中超细颗粒聚团的尺寸,显著地改善超细颗粒的流化质量。同一频率下,声场强度越大,临界流化速度越低,聚团尺寸越小,流化质量越好。

(2)能量模型揭示了声场能量能够破碎大聚团,使大聚团变成小聚团,有利于超细颗粒流化。

参考文献:

[1] GELDART D. Types of gas fluidization [J]. Powder Technol, 1973,7:285-292.

[2] MOROOKA S, KUSAKABE K, KOKATA A, et al. Fluidization state of ultrafine powders[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1988,21:41-46.

[3] 吴於人.大学物理[M].上海:同济大学出版社,2002.

[4] XU Chunbao, ZHU Jesse. Experimental and theoretical study on the agglomeration arising from fluidization of cohesive particles-effects of mechanical vibration[J]. Chem Eng Sci, 2005,60:6 529-6 541.

[5] 杜功焕.声学基础[M].上海:上海科学技术出版社,1986.

(编辑 刘为清)

(上接第 120 页)

[9] NUNAN J, CRONIN J. Combined catalytic and infrared study of the modification of HZSM-5 with selected poisons to give high p-xylene selectivity [J]. Journal of Catalysis, 1984,87:77-85.

[10] BECK J S. Molecular sieves cocated with non-oxide ceramics:US, 5120692[P].1992-06-09.

[11] ZHENG Shou-rong, ANDREAS Jentys, JOHANNES A Lercher. On the enhanced para-selectivity of HZSM-5 modified by antimony oxide[J]. Journal of Catalysis, 2003,219:310-319.

[12] 戴跃玲,陈连璋.硅烷化改性 ZSM-5 沸石表面酸性及催化性能的研究[J]. 抚顺石油学院学报,1994,14(3):1-7.
DAI Yue-ling, CHEN Lian-zhang. Studies on acidity and catalytic property of ZSM-5 zeolite catalysts by chemical surface deposition of liquid-phase of silicon-chemical compound[J]. Journal of Fushun Petroleum Institute, 1994,14(3):1-7.

[13] JONG H K, AKIHISA Ishida, MANABU Okajima. Modification of HZSM-5 by CVD of various silicon compounds and generation of para-selectivity[J]. Journal of Catalysis, 1996,161:387-392.

[14] 肖丰收,徐祖华.HZSM-5 沸石分子筛表面酸性质的研究[J].催化学报,1987,8(4):358-363.
XIAO Feng-shou, XU Yu-hua. The studies of the external surface acidity of Zeolite HZSM-5[J]. Journal of Catalysis(China), 1987,8(4):358-363.

[15] FUJIMOTO K, YANG M G, Nakamura. Toluene disproportionation over NiS/SiO_2-USY hybrid catalysts-Effects of spilt-over hydrogen [J]. Applied Catalysis, 1995,127:115-124.

(编辑 刘为清)

(上接第 127 页)

(2)氮气环境下,450 ℃恒温 Cu(Ⅱ)-Y 自动还原为 Cu(Ⅰ)-Y 的还原效果最好。

(3)燃料油中的芳烃对噻吩在 Cu(Ⅰ)-Y 吸附存在较强的竞争吸附,使 Cu(Ⅰ)-Y 吸附剂的硫容量下降,但由于燃料油中硫的绝对含量较小,络合吸附法脱硫仍具有工业应用前景。

参考文献:

[1] IRINE R L, BENSON B A, VARRAVETO D M, et al. Irvad™ process low cost breakthrough for low sulfur gasoline[R]. 1999 NPRA Annual Meeting, AM-99-42.

[2] KHARE Gyanesh. Sorbent composition, process for producing and use in desulfurization: WO, 0114052[P]. 2001-01-03.

[3] RALPH T Yang, ARTURO J H, FRANCES H Yang. Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions[J]. SCIENCE, 2003,301(4):9-81.

[4] ARTURO J H, RALPH T Yang. Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π-complexation with Cu(Ⅰ)-Y zeolite[J]. Ind Eng Chem Res,2003,42(13):3 103-3 110.

[5] ARTURO J H, RALPH T Yang. Desulfrization of liquid fuels by adsorption via π-complexation with Cu(Ⅰ)-Y and Ag-Y zeolites[J]. Ind Eng Chem Res, 2003,42(1):123-129.

[6] ARTURO J H, RALPH T Yang. Desulfurization of diesel fuels by adsorption via π-complexation with vapor-phase exchanged Cu(Ⅰ)-Y zeolites [J]. Journal of American Chemical Society, 2004,126(4):992-993.

[7] TAKAHASHI A, YANG F H, YANG R T. New sorbents for desulfurization by-complexation: hiophene/benzene adsorption[J]. Ind Eng Chem Res, 2002,41(10):2 487-2 496.

(编辑 刘为清)

万方数据