

旋转液膜反应器间隙对晶体粒径影响的研究

韦礼顺 许兰喜* 李殿卿

(北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘要: 采用适当的边界条件, 联立 N-S 方程、对流-扩散-反应方程和粒数衡算方程, 通过 CFD 模拟旋转液膜反应器中硫酸钡的沉淀反应, 得出了不同转速条件下 3 个不同间隙晶体的体积平均粒径变化及粒度分布。结果表明: 增大转速或间隙使晶体粒径变小、粒度分布变窄; 粒径对转速的偏弹性大于对间隙宽度的偏弹性。并通过与实验值对比验证了方法的可靠性。

关键词: 旋转液膜反应器; 粒数衡算; 数值模拟; 粒径分布

中图分类号: O242.1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.01.002

引言

旋转液膜反应器是一种新型的沉淀反应器, 与传统的反应器相比, 它具有狭小的反应空间和更高的剪切速度, 其所制备的纳米材料粒径较为均匀, 且粒度分布窄^[1]。因为微观混合与流场所产生的剪切力对颗粒粒径的影响较大, 而微观混合和剪切力均受流体流动状态影响, 所以对其流场进行的研究相对比较多。Xu 等^[2]发现类似装置的出口回流会产生涡流区, 张晶晶等^[3]研究发现内圆台作为转子比外圆台作为转子的装置更易于使流体失稳。艾俐博等^[4]对旋转液膜反应器的临界流量进行数值模拟, 结果表明临界流量是转速的二次函数, 临界流量与黏度成反比关系。上述研究结果表明了反应器内转外定的设置较为优越, 但缺乏反应器参数和操作条件等因素对晶体粒径影响的研究。目前关于反应器转速与间隙变化对颗粒粒径的影响研究较少, Guo 等^[1]的研究表明旋转液膜反应器在转速为 3000 r/min 下增大间隙宽度和 0.3 mm 间隙参数下增大转速, 硫酸钡颗粒的平均粒径呈减小趋势, 且粒度分布变窄。

由于文献[1]只考察了转速为 3000 r/min 下的间隙变化和间隙为 0.3 mm 下的转速变化对晶体粒

径的影响, 而不同的反应器参数(转速、间隙宽度)对晶体粒径及分布有不同程度的影响, 粒径对转速和间隙宽度变化的弹性也有所差异, 因此本文在文献[1]的基础上对 3 个不同间隙宽度下的 5 个转速进行数值模拟, 分析对比转速与间隙变化对晶体粒径及粒度分布的影响和晶体粒径对间隙与转速的偏弹性。

1 反应器模型

1.1 反应器及其几何模型

旋转液膜反应器主体由内部实心的转子、外部的定子和顶部的导流区组成, 结构图 1 所示。

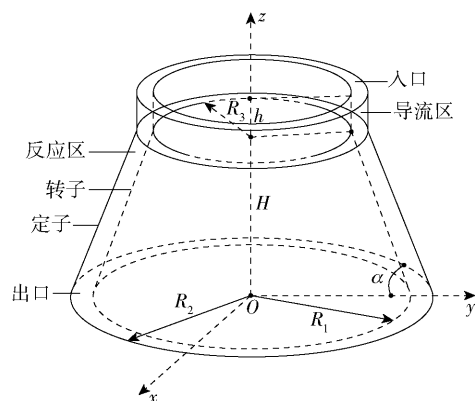


图 1 旋转液膜反应器几何模型

Fig. 1 The geometric shape of the rotating liquid film reactor

外部定子固定, 内部转子能以稳定的转速转动, 反应溶液分别从入口面注入, 经导流区进入反应区, 在反应区内发生沉淀反应并从出口面流出。间隙 $d = R_2 - R_1$ 是本文所要考查的参数之一。反应器的

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(21627813)

第一作者: 男, 1992 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: xulx@mail.buct.edu.cn

几何参数如表 1 所示,转子半径固定不变,通过改变外部定子半径来改变间隙。

表 1 旋转液膜反应器的几何参数

Table 1 The geometric parameters of the rotating liquid film reactor

参数	数值
转子底部半径 R_1/mm	25
定子底部半径 R_2/mm	25.3 ~ 25.5
转子顶部半径 R_3/mm	20.4
倾斜角 $\alpha/(\circ)$	75
圆台高度 H/mm	17
导流区高度 h/mm	2
间隙宽度 d/mm	0.3 ~ 0.5

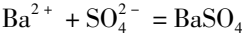
1.2 数学模型

建立模型之前需要作如下假设^[5]:

(1) 由于晶体颗粒粒径和体积分数均很小,假设整个流场都是均匀的液相;

(2) 不考虑颗粒间的碰撞、团聚、破碎。

为了和实验作对比,采用与实验相同的反应机制,反应式如下



假设反应器中的流体为不可压流体,流动状态满足 N-S 方程,联立反应 - 对流 - 扩散方程和粒数衡算模型的矩量方程,则控制方程^[5-7]如式(1)

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \nabla p - \nu \nabla^2 \mathbf{u} = \mathbf{F} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \\ \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} c_i) - \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) = S_{c_i} \\ \frac{\partial m_j}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} m_j - \Gamma_{\text{eff}} \nabla m_j) = J L_{\min}^j + j G m_{j-1} \end{cases} \quad (1)$$

模型在柱坐标系 (r, θ, z) 下的边界条件为

$$\begin{cases} u_r \big|_{\text{转子}} = u_z \big|_{\text{转子}} = 0 \\ u_r \big|_{\text{定子}} = u_\theta \big|_{\text{定子}} = u_z \big|_{\text{定子}} = 0 \\ u_\theta \big|_{\text{转子}} = \Omega(R_1 - z \cot \alpha) \\ p_i + \frac{1}{2} \rho u_z^2 = 1 \\ \frac{\partial p_o}{\partial r} = \frac{\rho u_\theta^2}{r} \\ c_{\text{Ba}^{2+}} \big|_{\text{入口}} = c_{\text{SO}_4^{2-}} \big|_{\text{入口}} = c_0 \\ m_j \big|_{\text{入口}} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

其中, ρ 为溶液的密度, \mathbf{u} 为流体流速, ν 为运动学黏性系数, p 为压力, \mathbf{F} 为外力(此处为重力), c_i 为第 i ($i = 1, 2, 3$) 个组分的浓度, D_i 为第 i 个组分的扩散系数, S_{c_i} 为反应项, m_j 为 j 阶矩量, G 为颗粒生长速率, Γ_{eff} 为有效湍流扩散系数, L_{\min} 为初始粒径, J 为成核速率, Ω 为转子转速, p_i 为入口压力, p_o 为出口压力,入口浓度取实验操作浓度 $c_0 = 1.3 \text{ kmol/m}^3$,初始粒径取 $L_{\min} = 1.1 \text{ nm}$ 。

各阶矩量^[8]定义为

$$m_j = \int_{L_{\min}}^{L_{\max}} n L^j dL, \quad j = 0, 1, 2, 3, 4 \quad (3)$$

其中 n 为粒数密度,本文求解 0 ~ 4 阶矩量。

过饱和度 S 是整个模拟计算的核心参数,它是浓度的函数^[1]:

$$S = \gamma \sqrt{\frac{c_{\text{Ba}^{2+}} + c_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{sp}}}} \quad (4)$$

其中, $c_{\text{Ba}^{2+}}$ 和 $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ 分别表示钡离子和硫酸根离子的浓度,溶解度乘积 $K_{\text{sp}} = 1.08 \times 10^{-10} \text{ kmol}^2/\text{m}^6$, γ 为离子活度系数^[1],表示实际溶液与理想溶液的偏差,可根据德拜休克尔理论由离子强度进行计算,本文取 $\gamma = 0.07$ 。

成核速率为过饱和度的函数^[1]

$$J = \begin{cases} 1.46 \times 10^{12} e^{\frac{-67.3}{\ln^2 S}} & 1 < S < 1000 \\ 10^{36} e^{\frac{-2686}{\ln^2 S}} & S \geq 1000 \end{cases} \quad (5)$$

生长速率与过饱和度的关系^[1]为

$$G = k_g (S - 1)^2 \quad (6)$$

其中,生长速率常数 $k_g = 4 \times 10^{-11}$ 。

反应项通常被认为是晶体生长速率和二阶矩量的函数^[1]:

$$S_{c_{\text{BaSO}_4}} = 3 G m_2 K_v \frac{\rho_s}{M_s} \quad (7)$$

其中,体积形状因子 $K_v = \pi/6$,硫酸钡密度 $\rho_s = 4500 \text{ kg/m}^3$,硫酸钡分子量 $M_s = 233 \text{ kg/kmol}$ 。

2 模拟实验

2.1 模拟设置

本文采用文献[4]的压力边界条件,以保证满足临界流量。为简化计算,取反应器的 1/40 的三维体积空间建立模型,并使用周期边界将其延伸为完整的反应器。使用 Gambit 软件基于六面体对模型进行网格剖分,网格系统共 86400 个单元,273840 个面,103607 个节点。通过 Fluent 软件加载通用有

限速率模型和粒数衡算模型进行数值模拟,速度压力耦合采用 Couple 算法,压力插值采用 PRESTO! 算法,组分、动量、矩量采用二阶迎风格式离散,瞬态项采用二阶隐式格式。组分源项、生长速率、成核速率通过编写 UDF 编译到 Fluent 中,计算收敛时,速度及连续性残差小于 10^{-10} ,各阶矩量和组分残差小于 10^{-4} 。

晶体的体积平均粒径通过式(8)计算得到^[1]

$$d_{43} = \frac{m_4}{m_3} \quad (8)$$

为了描述晶体粒度分布,需要通过各阶矩量来还原粒度分布曲线。根据经验可以假设粒度分布满足对数正态分布^[9]

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x \ln \sigma_g}} e^{\left(-\frac{\ln^2(x/\bar{x}_g)}{2 \ln^2 \sigma_g}\right)} \quad (9)$$

其中,平均值 $\bar{x}_g = \frac{\bar{x}}{\exp(0.5 \ln^2 \sigma_g)}$,标准差 $\sigma_g = \exp(\sqrt{\ln(1+c_v^2)})$,平均粒径 $\bar{x} = \frac{m_1}{m_0}$,变异系数 $c_v =$

$$\sqrt{\frac{m_0 m_2}{m_1^2} - 1}, x \text{ 表示粒径。}$$

2.2 模拟结果及分析

2.2.1 转速与间隙对晶体体积平均粒径的影响

通过出口面的各阶矩计算出各个间隙参数在不同转速下的平均粒径 \bar{x} 、变异系数 c_v 和体积平均粒径 d_{43} ,得到不同间隙下体积平均粒径随转速的变化如图2所示,不同转速下体积平均粒径随间隙的变化如图3所示。

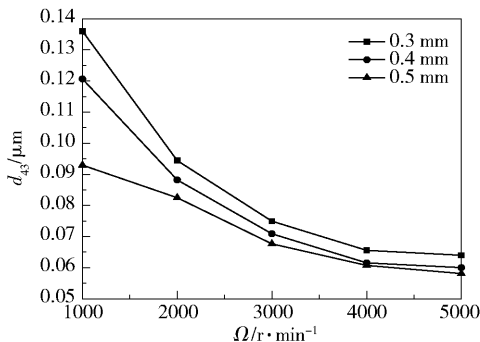


图2 不同间隙下体积平均粒径随转速的变化

Fig.2 Variation of the volume mean diameter of the crystal with rotor speed for different gap widths

图2和图3表明:定间隙下增加转速,体积平均粒径随之逐渐减小;定转速下增加间隙宽度,体积平

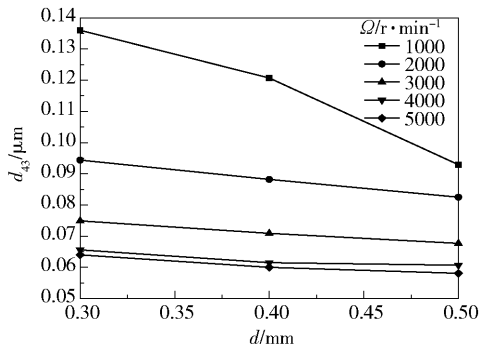


图3 不同转速下体积平均粒径随间隙的变化

Fig.3 Variation of the volume mean diameter of the crystal changing with gap width for different rotor speeds

2.2.2 间隙对晶体粒度分布的影响

为分析粒度分布与间隙变化的关系,通过式(9)来还原粒度分布曲线,结果如图4所示。

由图4(a)~(e)可以看出,转速一定时增大间隙宽度能使粒度分布变窄,且在 $\Omega \in [1000, 3000]$ 内变化显著,在 $\Omega \in [4000, 5000]$ 内变化不显著。

2.2.3 体积平均粒径对间隙和转速的偏弹性

为描述体积平均粒径对间隙和转速变化的敏感度,假设体积平均粒径是间隙或转速的函数,引入偏弹性概念,可得函数 $f(\Omega, d)$ 对转速 Ω 和间隙 d 偏弹性分别为

$$\begin{aligned} \left. \frac{Ef}{E\Omega} \right|_{\Omega=\Omega_0} &= \frac{f((\Omega_0 + \Delta\Omega), d) - f(\Omega_0, d)}{f(\Omega_0, d)} \frac{\Omega_0}{\Delta\Omega} \\ \left. \frac{Ef}{Ed} \right|_{d=d_0} &= \frac{f(\Omega, (d_0 + \Delta d)) - f(\Omega, d_0)}{f(\Omega, d_0)} \frac{d_0}{\Delta d} \quad (10) \end{aligned}$$

由式(10)计算得到体积平均粒径对间隙的偏弹性如表2所示,体积平均粒径对转速的偏弹性如表3所示。

由表2看出,转速低于3000 r/min时,体积平均粒径对间隙从0.3 mm变化到0.4 mm的偏弹性比从0.4 mm变化到0.5 mm的偏弹性小;而转速高于3000 r/min时则相反。表3数据说明体积平均粒径对低转速的偏弹性较大,而转速达到4000 r/min时体积平均粒径对转速的偏弹性较小。

综合来看,体积平均粒径对转速的偏弹性比较大,而对间隙的偏弹性比较小。

2.3 实验对比

为验证本文模拟方法的可靠性,对文献[1]中的实验情形进行数值模拟,取其实验中出口面的体积平均粒径作为对比值。图5为0.3 mm间隙下,颗

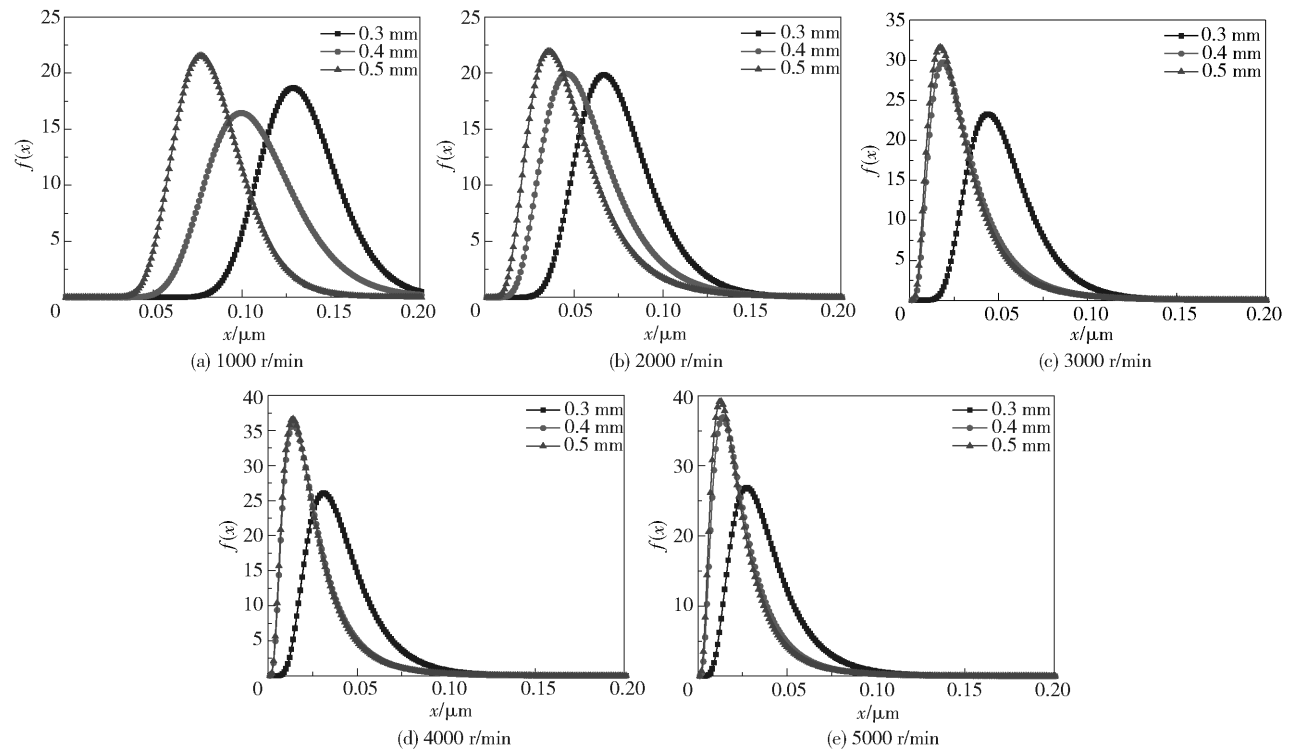


图 4 各转速下间隙对粒度分布的影响

Fig. 4 The effect of gap width on the crystal size distribution for different rotor speeds

表 2 体积平均粒径对间隙的偏弹性

Table 2 The partial elasticity of the volume mean diameter as a function of the gap width

$\Omega/\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	d/mm	$\Delta d/\text{mm}$	Ef/Ed
1000	0.3	—	—
	0.4	0.1	0.338603
	0.5	0.1	0.918690
2000	0.3	—	—
	0.4	0.1	0.197310
	0.5	0.1	0.259834
3000	0.3	—	—
	0.4	0.1	0.161372
	0.5	0.1	0.182254
4000	0.3	—	—
	0.4	0.1	0.183954
	0.5	0.1	0.052649
5000	0.3	—	—
	0.4	0.1	0.186621
	0.5	0.1	0.126000

表 3 体积平均粒径对转速的偏弹性

Table 3 The partial elasticity of the volume mean diameter as a function of the rotor speed

d/mm	$\Omega/\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	$\Delta\Omega/\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	$Ef/E\Omega$
0.3	1000	—	—
	2000	1000	0.305735
	3000	1000	0.413048
	4000	1000	0.374800
	5000	1000	0.096400
0.4	1000	—	—
	2000	1000	0.268877
	3000	1000	0.392699
	4000	1000	0.395683
	5000	1000	0.100097
0.5	1000	—	—
	2000	1000	0.112546
	3000	1000	0.359360
	4000	1000	0.307272
	5000	1000	0.172567

粒体体积平均粒径模拟值与实验值随转速变化的对比。可以看出模拟值与实验值较为接近且变化趋势大体一致,说明本文模拟方法可靠。

3 结论

(1) 在 $\Omega \in [1000, 5000]$ 或 $d \in [0.3, 0.5]$ 内, 增大反应器间隙宽度或转速使晶体体积平均粒径变

小, 粒度分布变窄, 所以反应器参数设计应采用高转速或宽间隙。

(2) 体积平均粒径对转速的偏弹性大于对间隙的偏弹性, 表明晶体粒径对转速更敏感。

(3) 实验值与模拟值较为相近, 证明了本文模拟方法的可靠性, 分析结果对反应器设计具有指导作用。

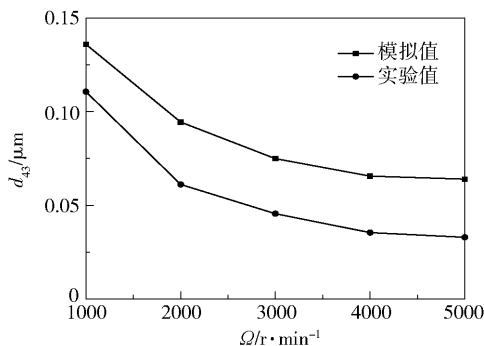


图5 0.3 mm 间隙下体积平均粒径随转速变化
模拟值和实验值对比

Fig. 5 Volume mean diameter of the crystal obtained by simulation and experiment for different rotor speeds with a gap width of 0.3 mm

参考文献:

- [1] Guo S C, Evans D G, Li D Q, et al. Experimental and numerical investigation of the precipitation of barium sulfate in a rotating liquid film reactor[J]. *AIChE Journal*, 2009, 55(8):2024–2034.
- [2] Xu X F, Xu L X. A numerical simulation of flow between two rotating coaxial frustum cones[J]. *Communications in Nonlinear Science & Numerical Simulation*, 2009, 14(6):2670–2676.
- [3] 张晶晶, 张艺晓, 许兰喜. 旋转液膜反应器内流动机理研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2013, 40(2):117–120.
Zhang J J, Zhang Y X, Xu L X. A study of the flow mech-

anism of rotating liquid film reactor[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2013, 40(2): 117–120. (in Chinese)

- [4] 艾俐博, 许兰喜, 李殿卿. 旋转液膜反应器内临界流量的数值模拟[C]//第二十六届全国水动力学研讨会论文集. 北京:海洋出版社, 2014: 1138–1143.
Ai L B, Xu L X, Li D Q. Numerical investigation of critical volume flow rate in a rotating liquid film reactor[C]//Paper Collections of the Twenty-sixth National Seminar on Hydro-dynamics. Beijing: China Ocean Press, 2014: 1138–1143. (in Chinese)
- [5] Wei H, Garside J. Application of CFD modelling to precipitation systems[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 1997, 75(2): 219–227.
- [6] Jaworski Z, Nienow A W. CFD modelling of continuous precipitation of barium sulphate in a stirred tank[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 91(2): 167–174.
- [7] Öncül A A, Sundmacher K, Seidel-Morgenstern A, et al. Numerical and analytical investigation of barium sulphate crystallization[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(2): 652–664.
- [8] Randolph A D, Larson M A. Theory of particulate processes[M]. San Diego, US: Academic Press, 1988.
- [9] John V, Angelov I, Öncül A A, et al. Techniques for the reconstruction of a distribution from a finite number of its moments[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(11):2890–2904.

The influence of the gap width in a rotating liquid film reactor on the crystal size

WEI LiShun XU LanXi* LI DianQing

(Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Under appropriate boundary conditions, the barium sulfate precipitation reaction was simulated by coupling the Navier – Stokes equation with convection diffusion reaction equations and the population balance equation. The volume mean diameter and size distribution of the crystals were evaluated for three different gaps with different rotor speeds. The reliability of the simulation method was verified by comparing the results with experimental data. The results show that the crystal size and crystal size distribution decreased with increasing gap width or rotor speed, and the partial elasticity of the crystal size as a function of rotor speed is greater than the partial elasticity of the crystal size as a function of the gap width.

Key words: rotating liquid film reactor; population balance; numerical simulation; crystal size distribution

(责任编辑:汪 琴)