摘要

本文介绍了锂离子电池国内外发展现状与发展趋势,分析了发展锂离子电池对我国 乃至全球经济发展与环境保护具有重大战略意义。针对目前锂离子电池浆料分散工艺中 采用传统的行星式分散混合设备存在着分散混合时间长、分散效果不理想、能耗高、发 热量大,以及难以达到微观上的混合分散效果等一系列问题,提出了利用超剪切技术来 处理上述问题的解决方法,使之在较短的时间内达到理想的混合分散效果、降低能耗、 节约投资。

本文研究了锂离子电池浆料的制备工艺与特性,分析了锂离子电池浆料中基本的分 散机理,及对其在超剪切分散设备内的超剪切分散机理进行深入的分析。根据流体力学 方程、定理、定律,运用数学方法推导出超剪切分散设备定转子内部的流场分布特性, 建立了转子转速、定转子间隙与剪切应力之间的数学模型,定性地得出结构参数、操作 参数对分散效果的影响,为超剪切分散设备提高分散效果提供理论依据。

利用计算流体动力学商业软件 FLUENT 对超剪切分散设备内锂离子电池浆料快速 分散过程进行三维数值模拟,结合 RNG *k- e* 湍流模型和 Mixture 混合模型,探讨了工作 腔内压力场、速度场、固相体积浓度场及剪切应力场等情况,通过数值模拟展示了实验 手段所不能观察到的设备内部复杂的流场变化情况。改变模拟参数中转子转速,可以显 著提高剪切应力,此结论与数学方法推导出的数学模型的结论相一致。

采用回归正交实验设计方法,利用超剪切分散设备对锂离子电池浆料进行快速分散 实验,分析了转子转速、分散时间等参数对锂离子电池浆料分散效果的影响,建立了分 散浆料粒径分布响应面回归数学模型。与传统的行星式分散设备进行了对比性实验,通 过电镜照片分析,证明了采用超剪切技术可以有效地粉碎浆料中的团聚体大颗粒,降低 浆料平均粒径。实验结果表明,采用超剪切技术对锂离子电池浆料进行混合分散,其混 合分散效果好,大大缩短了分散时间,显著提高生产效率降低能耗。该研究结果为锂离 子电池浆料生产应用超剪切技术进行快速微细混合分散提供了技术支撑。

关键词: 锂离子电池; 电池浆料; 超剪切; 分散; 数值模拟

I

Abstract

The development status and trends of lithium-ion batteries at home and abroad were introduced. The development of lithium-ion batteries was of great strategic significance on Chinese economic development and environmental protection as well as the global. Currently planetary dispersing equipment of lithium ion battery's slurry had some disadvantages, such as low efficiency, high power consumption and large amount of heat, and it couldn't provide micro-dispersing. Then the ultra-shear technology was used to solve those problems, and to reduce the total cost.

In this paper, the preparation technology and the characteristics of lithium-ion battery's slurry were analyzed. The basal dispersion mechanism of the lithium-ion battery slurry and the ultra-shear dispersion mechanism were also analyzed. Following, according to basal hydromechanical equation and mathematic theorem, the distribution of liquid flow-field at the rotor and stator in the shear pump in detail was gained, and the velocity, pressure, wall shear stress dynamic model were built. It gets qualitative geometric parameters, the working parameters on the effect of dispersion. It provides a theoretical basis to improve dispersion of the ultra-shear.

The flow patterns in high shearing disperser have been performed by numerical simulation using commercial computational fluid dynamics package. The velocity field, pressure field, wall shear stress field and the volume fraction of second phase were discussed. Through changing the speed of the rotor in the simulation, it can significantly improve the shear stress.

Dispersion experiment of the lithium ion battery's slurry has been conducted under ultra-shear according to the method of regressive orthogonal designing. The effect of rotor speed and time dispersion parameters on the lithium-ion battery slurry dispersion was analyzed. Response mathematic model of the slurry's dispersion has been constructed. Compared with the experiment of traditional planetary dispersing equipment and ultra-shear dispersing equipment, it proved that the use of ultra-shear technology can be effectively crushed aggregate slurry in large particles, reducing the average particle size of slurry through analysis of electron microscope photos. From the results, utilization of the ultra-shear technology in the lithium ion battery's slurry is beneficial to not only improve its uniformity, but also shorten the dispersion time greatly. All the conclusions in this investigation provide technology support for applying high-shear technology in the effective dispersion of lithium ion battery's slurry.

Key words: lithium ion battery; battery's slurry, high-shear; dispersion; simulation

符号说明

V	沉降速度,m/s
8	重力加速度,m/s ²
d	分散相颗粒直径,mm
μ	动力粘度,Pas
τ	剪切应力, mPa.
d _{cl}	团聚体直径,mm
σ	表面张力,N/m
T _t	剪切作用的切向分力,mPa
τ _n	剪切作用的法向分力,mPa
h	曹道宽, mm
$ au_{xy}$	粘性切应力,mPa
r_1, r_2	内圆筒半径、外圆筒的半径,㎜
ω_1, ω_2	角速度,rad/s
δ	定转子间隙,mm
u _r	径向速度,m/s
e _m	涡旋扩散系数
l _m	普朗混合长度, mm
κ	卡门常数
Re	雷诺数,无量纲数
C_m	叶轮排出速度,m/s
Cu	切向圆周速度,m/s
U _R	切线方向的流体速度,m/s
Ŷ	剪切率,s ⁻¹
Ya	轴向平均剪切速率,s ⁻¹
γ,	径向平均剪切速率,s ⁻¹
ρ	物料密度, kg/m ³
Р _т	混合物密度, kg/m ³
ρ _k	第 k 相密度, kg/m ³
Q	进口流量, Kg/h
μ_t	湍动粘度,Pas
ε	湍动能耗散率, m²/s³
<i>y</i> ⁺	壁面指数,无量纲

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取 得的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文 中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含本人为获得江南 大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志 对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

省外主 签 名: 期: 日 2009.7.4

关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解江南大学有关保留、使用学位论文的规定: 江南大学有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘,允 许论文被查阅和借阅,可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库 进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文, 并且本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

导师签名:

第一章 绪论

1.1 锂离子电池发展背景

能源、材料、信息被称为近代工业的三大支柱,整个人类社会的进步无不是以这三种要素的发展为基础。正因为如此,在这三方面的任何突破往往都有极其深刻的历史意义,同时产生极大的社会价值和经济价值。20世纪50年代以后,伴随着石油,煤炭, 天然气等不可再生能源的逐渐减少和日益严重的环境问题,高效、环保、节能型新能源 新材料技术的研究和应用越发显得重要。

国家中长期科学和技术规划纲要(2006-2020 年)已将高效能源材料技术列为重点 发展的前沿技术之一,高效二次电池材料及关键技术是其中的重要组成部分。目前使用 的二次电池主要有铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池和锂离子电池。与其它二次电池相比, 锂离子电池具有工作电压高(3.6V,是镍-镉、氢-镍电池的3倍)、体积小(比氢-镍电池小 30%)、质量轻(比氢-镍电池轻 50%)、比能量高(140Wh/kg,是镍-镉电池的 2~3 倍,氢-镍电池的 1~2 倍)、工作温度范围宽(-25~+45℃)、无记忆效应、污染小、自放电小、 循环寿命长等优点,在面临能源短缺、环境恶化的今天,锂离子电池作为绿色高能可充 电池^[1],成了人们关注的焦点。

电池种类	工作电压(1)	比能量(Wh/kg)	比功率(W/kg)	循环寿命(次)
铅酸电池	2.0	30—40	150	300500
镍镉电池	1.2	4550	170	500
镍氢电池	1.2	7080	250	>500
锂离子电池	3.6	120—150	300	1000

表 1-1 四种二次电池的基本性能[2]

锂离子电池是我国能源领域重点支持的高新技术,科技部(原国家科委)从 1987 年国家 "863" 计划启动开始,就组织了镍氢电池和锂离子电池关键材料和技术的研究 与开发,并组织了电池技术攻关,现已初步形成了一定的产业规模。我国锂离子电池产 业化研制和开发始于 1997 年后期,走过了一条从引进学习到自主研发的产业化道路。 在 2000 年以前,基本是边引进边摸索的阶段。2001 年起为我国锂离子电池的迅速发展 和扩张时期,随着深圳比亚迪、邦凯、力神、环宇、广宇等锂离子电池企业的迅速崛起, 中国的锂离子电池产业开始进入快速成长的阶段,产量年均增长超过 140%。2002 年中 国锂离子电池产量进一步提升到 2.7 亿只,全球市场份额达到 20%以上。随着比亚迪、 力神、比克、邦凯、环宇、光宇生产规模的扩充,中国的锂离子电池产业仍将保持年均 30%以上的增长速度。

我国从"八五"计划开始支持进行动力蓄电池的相关研究工作,在技术和人才方面 进行了很大的积累,从铅酸电池到氢镍电池,再到锂离子电池,在"九五"期间将电动 汽车列入重大产业化工程项目,在"十五"、"十一五"期间又将其列为国家高技术(863) 计划重大专项。燃料电池、镍氢动力电池、锂离子电池等相关材料研究开发均得到了大

力支持。我国动力锂离子电池的技术水平有了快速的提升,与世界先进水平的差距不断 缩小;我国的动力锂离子电池的研究工作形成了从原材料、动力锂离子电池及其应用的 有机配套体系;当前,国内动力锂离子电池研制单位均投入较大的人力、物力和财力从 事动力锂离子电池的研发工作,加上风险资金的投入加快了动力蓄电池的产业化步伐^[3]。

与国际上快速发展的锂离子电池技术相比较,我国在技术工艺的更新速度和科研创 新能力方面还存在着较大差距。为了从基础理论方面更好地指导锂离子电池领域整体技 术的发展,促进国家能源结构向绿色和可再生的方向调整,科技部"973"计划已批准 "绿色二次电池新体系"立项,根据产业发展的需求,从基础及应用基础研究入手,以 电池材料的创新研究为重点,进行绿色二次电池新体系及相关重大技术问题研究,与我 国中长期新能源材料研究计划衔接。

目前,中国已形成相对完整的锂离子电池产业链,深圳比克、深圳比亚迪、TCL 金 能、深圳邦凯科技等厂商已在全球锂离子电池市场中占据了相当大的市场份额。 2003-2004 年是中国锂离子电池产业突飞猛进的两年,一方面,钴酸锂生产线、镍酸锂 生产线的建立以及盐湖提锂新工艺的发明,改变了我国锂离子电池正极材料完全依赖进 口的局面;另一方面,各大企业纷纷建立或扩大锂离子电池生产基地,我国锂离子电池 产量平均以每年翻番的速度高速增长。世界锂离子电池形成了中日韩三国三分天下的格 局。但我国锂离子电池产品价格远低于日韩企业产品,影响了中国锂离子电池产业的整 体竞争能力。在质量和性能方面进一步突破将是中国锂离子电池产业未来竞争的关键。

我国锂离子电池技术进展快速,就单体电池而言,功率密度、能量密度和安全性方 面均有了较大的技术进展,缩短了与国际先进水平的差距,为我国锂离子电池的进一步 快速发展奠定了坚实的技术基础,搭载锂离子电池的混合动力汽车和纯电动汽车均通过 了国家相关部门的强制检测。鉴于锂离子电池需要多单体通过串并联的方式使用^[4],同 时辅以锂离子电池管理系统进行电压、电流及温度等的测量和控制,因此,锂离子电池 在提高工艺技术水平的同时,需要提高每批次批量生产的均匀一致性和可靠性以及管理 系统的可靠性和准确性,从而提高锂离子电池系统的可靠性,有效地促进动力锂离子电 池系统的产业化水平。

1.2 锂离子电池工作原理

锂离子电池是指其中的 Li+嵌入和脱逸正负极材料的一种可充放电的高能电池。其 正极一般采用插锂化合物,如 LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄等,负极采用锂-碳层间化合物 LixC₆,电解质为溶解了锂盐(如 LiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄等)的有机溶剂。溶剂主要 有碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)和氯碳酸酯 (CIMC)等。 在充电过程中,Li+在两个电极之间往返脱嵌,被形象地称为"摇椅电池"(rocking chair batteries,缩写为 RCB),如图 1-1 所示。

锂离子电池的化学表达式为: (-)C, | LiPF, -EC + DMC | LiM, O, (+)

其电池反应则为: $LiM_{a}O_{a} + nC \leftarrow \frac{\hbar e}{me} \rightarrow Li_{La}M_{a}O_{a} + Li_{c}C_{a}$



Jittism 🥥 Caygeen 🅢 Medic 🖓 Graphila layers 🖂

图 1-1 锂离子电池工作原理示意图

锂离子电池实际上是一种锂离子浓差电池,充电时,Li+从正极脱出,经过电解质 嵌入到负极,负极处于富锂状态,正极处于贫锂状态,同时电子的补偿电荷从外电路供 给到碳负极,以确保电荷的平衡。放电时则相反,Li+从负极脱出,经过电解液嵌入到 正极材料中,正极处于富锂状态。在正常充放电情况下,锂离子在层状结构的碳材料和 层状结构氧化物的层间嵌入和脱出,一般只引起材料的层面间距变化,不破坏其晶体结 构,在充放电过程中,负极材料的化学结构基本不变。因此,从充放电反应的可逆性看, 锂离子电池反应是一种理想的可逆反应。

以钴酸锂为正极的锂离子电池为例,从图 1-1 电池工作原理示意图可见,充电时, 锂离子从 LiCoO₂ 晶胞中脱出,其中的离子 Co³⁺氧化为 Co⁴⁺;放电时,锂离子则嵌入 LiCoO₂ 晶胞中,其中的 Co⁴⁺变成 Co³⁺。由于锂在元素中期表中是电极电势最负的单质, 所以电池的工作电压可以高达 3.6*V*,是 Ni-Cd 和 Ni-MH 电池的三倍。如 LiCoO₂ 为正极 的锂离子电池的理论容量高达 274 mA • h/g,实际容量为 140 mA • h/g。

锂离子电池基本结构为:正极片、负极片、正负极集流体、隔膜、外壳及密封圈和 盖板等。锂离子电池目前的形状主要有圆柱形、方形和扣式锂离子电池等。圆柱型和方 形锂离子电池如图 1-2 所示^[5]:



图 1-2 锂离子电池的结构

1.3 超剪切分散装备技术

1.3.1 超剪切分散技术的特点及应用

在化工领域,混合、分散、均质、乳化加工是必不可少的操作工序单元。从概念上 和作用上讲,混合、分散、均质、乳化往往难以区分,本文统称为分散,所以本文中所 指的分散指的是广义上的悬浮液体系中的分散相颗粒分散化、均匀化的处理过程,可以 同时起到降低分散颗粒的尺度和提高分散颗粒粉不均匀性的作用。

超剪切分散设备的核心部件是一对相互交错"配合"的定转子,图 1-3 为定转子外 形及工作原理图。转子和叶轮高速旋转,产生强大的离心力场,在转子中心形成很强的 负压区。物料从定转子中心被吸入,在离心力的作用下,由中心向四周扩散。在扩散的 过程中,物料首先受到叶片的搅拌,并在叶片端面与定子齿圈内侧窄小间隙内受到初步 的剪切作用,然后进入到转齿与定齿的窄小间隙内,在强烈地流体力学效应和机械力作 用下,产生强大的摩擦、撞击、剪切以及物料间的相互摩擦和碰撞作用而使分散相物料 破碎。随着转子的工作半径由内向外逐渐递增,剪切和撞击的频率越来越高,物料在通 过定转子的运动过程中受到越来越强烈地摩擦、冲击、剪切和碰撞等作用,被分散得越 来越均匀,从而达到混合分散的目的^[6]。



图 1-3 典型的转子和定子

图 1-4 转子和定子的工作原理图

超剪切分散设备的特点:

(1) 以剪切原理为基础对物料进行混合和分散,效果显著并且能耗较低;

(2) 可根据生产需要增加转定子层数,使物料在分散过程中可以得到多次作用, 从而强化分散的效果;

(3)设备体积小,占地少,生产操作灵活简单,无需专人操作,并且适宜做成大 直径和高转速,从而较易制成大流量大功率设备;

(4) 具有自吸能力和自动清洗能力,适合于物料品种频繁更换的场合以及食品卫 生要求严格的处理;

超剪切分散设备作为一种更高效的混合分散装置,在化工、制药、食品、化妆品、涂料、石化、印染、生物工程等三十多个行业中得到了广泛的应用,并取得了一定成效, 其独特的超剪切原理为无数工艺流程的革新以及新品的开发应用提供了简便而有效的 途径,其典型的应用领域如下^[7]:

食品饮料行业: 豆乳、牛乳,食品添加剂,花生乳,浓缩乳,奶油,冰淇淋,混合 乳酪,各种果肉型天然饮料,花粉液等中西保健营养液,各种调味品等。

化工行业:油漆涂料,各种乳化剂,燃油重油消毒剂,硅材料,碳黑,氧化镁,杀 虫剂,感光乳剂,膨润土,香精,橡胶浆,树脂胶,增稠剂,二氧化钛等。

化妆品行业: 润肤露,洗涤剂,调理剂,香水等。

制药行业:液浆制剂,静脉乳剂,抗生素,抗酸剂等。

1.3.2 超剪切分散技术的研究及现状

随着人们对分散作用的重要性认识的不断加深,相关分散技术也得到了迅猛的发展。目前国内外市场上有各种形式的分散设备,比较典型的有行星搅拌分散机、高压均 质机、离心式分散机、喷射式分散机、高剪切分散机及超声波混合分散机等。应该说各 种形式的分散设备都有其优点和缺点。例如高压均质机在食品行业中被广泛地使用,但 却有一定的局限性,一般只处理浓度、粘度较低的料液,而不适于含有固体颗粒或纤维 状的料液,且结构复杂、成本高、能耗大、维修也不方便。近年来高剪切分散设备以其 独特的高剪切分散机理和低成本,超细化,高质量,高效率等优点在众多的工业领域中 得到了广泛应用,并且日益显示出它的优越性。目前在食品工业中它正在逐步代替传统 的高压均质机。

国外研制并生产剪切分散设备较早。早在上世纪二十年代初就对剪切分散技术进行 研究。在三十年代就生产并使用剪切分散设备且应用于工业生产。自从 1948 年德国 FLUKO 公司首次发明了应用高剪切原理制成分散乳化设备,高剪切混合分散设备已经 出现了多种系列产品,在世界分散机械行业处于领先地位。进入 20 世纪以来,国外特 别是欧洲一些国家的高剪切混合分散设备得到了迅速发展,并在许多领域发挥重大作 用。如用于乳品、添加剂、增稠剂、药品、粘合剂、印染助剂、塑料、化妆品、涂料、 食品等的生产。目前国外所研制的高剪切混合分散设备基本上采用定-转子型结构,混 合分散头在电机高速驱动下,高速旋转所产生的高切线速度在转子与定子间的狭窄间隙 中形成极大的速度梯度,以及由于高频机械效应带来的强劲动能,使物料在定-转子的 间隙中受到强烈的液力剪切、液层磨擦、撞击撕裂、离心挤压和湍流等综合作用,使不 相溶的固相、液相、气相在相应成熟工艺和适量添加剂的共同作用下,瞬间均匀精细地 混合分散,经过高频的循环往复,最终得到稳定的高品质产品。

德国和美国在剪切式分散设备的研究与开发方面都取得了比较显著的进展。如德国 的 YSTRAL 公司生产的 X40 型分散机,美国 IKA-WERKE GMHB CO.KG 生产的多系 列化混合分散设备,德国 IKA-MASCHINENBAN 公司研制的 ULTRA 分散机,美国 ROSS 公司研制的高剪切混合乳化机,德国 FLUKO 公司研制的系列高剪切分散乳化机、管式 分散乳化机、管线式高剪切分散乳化机、高效强力分散乳化机、间歇式高剪切与间歇式 无轴承分散乳化机等都是世界领先的高科技产品^[8,9,10]。

我国对超剪切混合分散技术的研究起步晚,发展比较缓慢。目前,许多行业仍普遍 采用传统的混合分散设备。我国从上世纪 50 年代开始研究混合分散的基础理论及其设 备,但直到上世纪 80 年代才开始逐渐地生产与制造混合分散设备,而且大多都是传统 的混合分散设备,如叶轮搅拌分散机、高压均质机、行星式混合分散机等。随着国外超 剪切混合分散设备的迅速发展,近年来,国内越来越多的科研人员和使用厂家也开始重 视对剪切式混合分散设备的研制工作。目前,我国已经建立了一些与国外厂商联营、合 资研制并生产超剪切混合分散设备的公司,如中美合资南通罗斯(ROSS)混合设备有限公 司、上海弗鲁克(FLUKO)机电设备有限公司等。现在国内有许多生产企业开始了高剪切

混合分散设备的生产制造,如上海威宇机电制造有限公司、启东市长江机电有限公司、 上海环保设备总厂、上海市化工装备研究所生产的集粉碎、混合、分散等功能为一体的 系列剪切式混合分散设备等。无锡轻大装备有限公司进行了实验型剪切式混合分散设备 的研究与设计,并开发研制了一系列超剪切混合分散设备,为提高超剪切混合分散设备 的性能进行了大量的理论与实践方面的研究^[11,12,13]。

尽管上述企业大都引进了国外的先进技术,生产制造并开发出此类混合分散设备, 但由于缺乏对混合分散理论的深入探讨和理论分析、研究,使得设计的产品与国际先进 产品的差距仍很大。

1.4 课题研究目的与意义

世界各国都形成了高性能锂离子电池及其关键材料的研究和开发热潮。锂离子电池 今后研究的重点主要是:开发高性能材料;创造电极与电池制备的新工艺;解决聚合物电 解质和固体电解质电池的理论与技术的难题;将小型化电池过渡到电动车辆电池的开发 中去。锂离子电池目前存在的主要问题是快充放电性能差、价格高和过充放电保护问题。 如何降低材料成本、改善电池的快充放电性能及生产工艺的最优化是关键问题^[14]。

锂离子电池正在向高性能(即高比能、安全性、长寿命)、低成本的方向发展,其 主要研究热点是开发研究适用于高性能锂离子电池的新材料和新技术。

我国电池的产量和出口量目前已经位居世界第一,其中,比克、比亚迪、天津力神、 邦凯、光宇等锂离子电池企业也已经发展成为全球电池行业瞩目的骨干企业。然而,国 内锂离子电池企业虽然在产品价格上具有优势,由于没有一定的工艺设备作保证,其产 品品质一致性与国外水平差异较大。生产出来的产品大部分都比较简单,而且工艺水平 基本上停留在手工生产和半自动设备的水平。国内生产的电池设备与锂离子电池生产工 艺结合不够紧密,严重制约了锂离子电池制备工艺的进步。

混合分散工艺在锂离子电池的整个生产工艺中对产品的品质影响度大于 30%, 是整 个生产工艺中最重要的环节。锂离子电池的电极制造, 正极浆料由粘合剂、导电剂、正 极材料等组成; 负极浆料则由粘合剂、石墨碳粉等组成。正、负极浆料的制备都包括了 液体与液体、液体与固体物料之间的相互混合、溶解、分散等一系列工艺过程,而且在这 个过程中都伴随着温度、粘度、环境等变化。在正、负极浆料中, 颗粒状活性物质的分 散性和均匀性直接响到锂离子在电池两极间的运动, 因此在锂离子电池生产中各极片材 料的浆料的混合分散至关重要, 浆料分散质量的好坏, 直接影响到后续锂离子电池生产 的质量及其产品的性能^[15]。

目前传统的锂离子电池浆料的制备都是在双行星分散设备中完成的。尽管目前在小 型电池生产技术上已日趋成熟,但目前锂离子电池的生产过程中,电池的一致性控制仍 然是锂离子电池制作的技术难点,尤其是对于大容量、大功率的动力型锂离子电池。另 外,随着锂离子电池材料的不断进步,原材料颗粒粒径越来越小,这不仅提高了锂离子 电池性能,也非常容易形成二级团聚体,从而增加了混合分散工艺的难度。在锂离子电 池生产过程中,对电池电极结构的控制是关键,尽管很多锂离子生产厂家对此未引起重

视,采用不同结构的电极片生产的电池的自放电率、循环性、容量、一致性等都不同。 如何控制其电极片内部的微观结构,是锂离子电池生产过程的关键技术。所以在制备电 极片过程中,必须控制好锂离子电池浆料的混合分散质量,提高电池浆料的均匀一致性 和分散稳定性。

锂离子电池浆料的混合分散过程可以分为宏观混合过程和微观分散过程,这两个过 程始终都会伴随着锂离子电池浆料制备的整个过程。而根据传统工艺中的叶轮剪切—— 循环特性^[16],可以把叶轮的作用分为两大类,第一类是对叶轮附近产生的剪切作用;第 二类则是通过叶轮泵出的流量产生循环作用。浆体的进一步分散作用主要依靠叶轮的剪 切作用,而叶轮的流量决定了叶轮的分散的能力。而在离叶轮端部较远的区域,总会存 在一层浆料始终停滞不动,这个区域也就是人们常说的"死区",分散设备的工作区域 越大,而且浆料黏度越高,"死区"的问题就越突出,就算采用不同的叶轮和结构,死 区仍然难以避免,因此在锂离子电池浆料的制备过程中,所制得的浆料产品就会出现混 合分散不均匀、粉体颗粒与粘合剂接触不均匀、易分层和发生硬性沉淀等一系列问题^[17]。

因此,本课题在立足锂离子电池巨大的市场价值和广阔的市场前景的基础上,结合 自己的平台,通过对锂离子电池制备过程中的关键装备技术——锂离子电池浆料混合分 散技术,进行深入地研究,并且对其进行改进、完善或替代,从而使锂离子电池浆料的 整个混合分散过程快速高效,并尽量避免产生局部的温度升高,浆料粒度分布要求均匀, 提高电池浆料的分散效果(能够有效减少团聚现象)。

在传统工艺的基础上,深入研究超剪切技术对锂离子电池浆料进行高效超细分散, 促进锂离子电池浆料快速超剪切分散专用设备的研制与开发,这对目前国内在专用电池 生产设备方面的缺乏无疑将起到了极大的推动作用,也将进一步加快锂离子电池的工业 化生产。

1.5 课题研究的总体方案

在科学技术高速发展的今天,电子信息设备日益向轻量化、小型化发展,航天技术 及军事科技的高度进步,以及人类环保意识的增强,对锂离子电池的性能提出了更高的 要求。从综合性能的角度考虑,锂离子电池是目前最有发展前途和最具有应用前景的高 能二次环保电池。但由于锂离子电池的商业化至今时间不过 20 年,正负极材料及电池 的生产工艺技术还没有达到十分成熟的阶段,因而锂离子电池还具有很大提升空间和开 发潜力。锂离子电池性能的进一步提高,主要依赖于电池中各组成材料的改进开发及电 池工艺的革新。就目前的研究情况来看,大部分的科研人员都集中对锂离子电池正负极 材料进行深入的研究,而在锂离子电池关键装备技术的研究上还存在较大的空白,如锂 离子电池浆料的制备技术、涂布技术、包装技术等。因此,本文主要围绕着锂离子电池 制备过程中的电池浆料混合分散工艺技术进行研究,针对目前锂离子电池浆料混合分散 过程中存在的颗粒易团聚、分散不均匀、效果不理想以及效率低的问题,研究应用超剪 切技术对锂离子电池浆料进行剪切分散解聚的关键技术,从以下几个方面进行研究:

(1) 初步分析锂离子电池浆料的特性及其基本分散机理,针对锂离子电池浆料深入

分析超剪切分散设备的剪切分散机理,为下一步对锂离子电池浆料进行高效超细分散技 术及实验的研究奠定一定的理论基础;

(2) 设计出适用于锂离子电池浆料的超剪切分散设备,分析其关键结构参数与操作 参数;

(3) 利用 FLUENT 流体软件对锂离子电池浆料固液悬浮体系进行仿真模拟,模拟锂 离子电池浆料悬浮体系被剪切分散的过程,分析模拟结果,得出超剪切分散设备内部的 流场特征以及速度场、压力场等的分布情况,以支持实验研究;

(4) 分别进行回归正交实验和对比性实验,在回归正交实验中改变实验参数条件(主要有转速和剪切时间),得出剪切分散处理对电池浆料液固悬浮体系的分散效果的影响; 在对比性实验中,通过电镜分析验证其分散效果与效率。

第二章 超剪切分散机理与效果的研究

2.1 锂离子电池浆料

本文所研究的物料对象是锂离子电池生产制造过程中的正负极浆料。本节内容主要介绍锂离子电池浆料的制备及其特性。

锂离子电池浆料是用专用的溶剂和粘合剂分别与粉末状的正负极活性物质按照一定比例混合,经过均匀搅拌混合分散后,制成浆体状的正负极物质。在整个浆料制备的 制浆过程中,电极活性物质、导电剂和粘合剂的配制是最为重要的环节。锂离子电池浆 料的制备分为正极浆料和负极浆料的工艺过程^[18]。

2.1.1 锂离子电池浆料制备

2.1.1.1 正极浆料的制备

正极浆料的制备过程实际上是将浆料中的各种组成按标准比例混合分散在一起,调制成浆料,以利于均匀涂布,保证极片的均匀一致性。正极制浆主要包括五个步骤,即 原料的预处理、掺和、浸湿、分散和絮凝^[19]。

(1) 原料的物理性能

a. 钴酸锂: 非极性物质,不规则形状,粒径 *D*₅₀ 一般为 6~8 μm,含水量≤0.2%, 通常为碱性,pH 值为 10~11。锰酸锂: 非极性物质,不规则形状,粒径 *D*₅₀ 一般为 5~7 微米含水量≤0.2%,通常为碱性,PH 值为 8 左右。

b. 导电剂:非极性物质,葡萄链状物,含水量 3%~6%,吸油值约为 300,粒径一般为 2~5µm;主要有普通炭黑、超导炭黑、石墨乳等,在大批量应用时一般选择超导炭黑和石墨乳复配,通常为中性。

c. PVDF 粘合剂: 非极性物质, 链状物, 其分子量为 300,000~3,000,000 不等, 吸水 后分子量下降, 黏性变差。

d. NMP (N-甲基吡咯烷酮): 弱极性液体,用于溶解/溶胀 PVDF,同时作为溶剂稀释 浆料。

(2) 原料的预处理

a. 钴酸锂:脱水,一般用 120℃常压烘烤 2 小时左右。

b. 导电剂: 脱水, 一般用 200℃常压烘烤 2 小时左右。

c. 粘合剂: 脱水, 一般用 120[~]140℃常压烘烤 2 小时左右, 烘烤温度视分子量的大小决定。

d. NMP: 脱水,使用干燥分子筛脱水或采用特殊取料设施,直接使用。

(3) 原料的掺和:

a. 粘合剂的溶解(按标准浓度)及热处理。

b. 钴酸锂和导电剂球磨: 使粉料初步混合, 钴酸锂和导电剂粘合在一起, 提高团聚 作用和的导电性。配成浆料后不会单独分布于粘合剂中, 球磨时间一般为2小时左右; 为避免混入杂质, 通常使用玛瑙球作为球磨介子。

(4) 粉体的分散和浸湿

固体粉末放置在空气中,随着时间的推移,将会吸附部分空气在固体的表面上,液体粘合剂加入后,液体与气体开始争夺固体表面;如果固体与气体吸附力比与液体的吸附力强,液体不能浸湿固体;如果固体与液体吸附力比与气体的吸附力强,液体可以浸湿固体,将气体挤出。当润湿角≤90度,固体浸湿。当润湿角>90度,固体不浸湿。

正极材料中的所有组员都能被粘合剂溶液浸湿,所以正极粉料分散相对容易。

分散方法对分散的影响:静置法(时间长,效果差,但不损伤材料的原有结构); 搅拌法;自转或自转加公转(时间短,效果佳,但有可能损伤个别材料的自身结构)。

影响混合分散过程的主要参数有:

1、搅拌速度对分散速度的影响。一般说来搅拌速度越高,分散速度越快,但对材料自身结构和对设备的损伤就越大。

2、浓度对分散速度和粘结强度的影响。通常情况下浆料浓度越小,分散速度越快, 但太稀将导致材料的浪费和浆料沉淀的加重。浓度越大,柔制强度越大,粘接强度越大; 浓度越低,粘接强度越小。

3、真空度对分散速度的影响。高真空度有利于材料缝隙和表面的气体排出,降低 液体吸附难度,材料在完全失重或重力减小的情况下分散均匀的难度将大大降低。

4、温度对分散速度的影响。适宜的温度下,浆料流动性好、易分散。太热浆料容易结皮,太冷浆料的流动性将大打折扣。

(5) 稀释

加入溶剂将浆料调整为合适的浓度,便于涂布。

2.1.1.2 负极浆料的制备

负极浆料的制备大致与正极制浆的步骤相同。

(1) 原料的物理性能

a. 石墨: 非极性物质,易被非极性物质污染,易在非极性物质中分散;不易吸水, 也不易在水中分散。被污染的石墨,在水中分散后,容易重新团聚。一般粒径 D₈₀为 20 μ m 左右。颗粒形状多样且多不规则,主要有球形、片状、纤维状等。

b. 水性粘合剂 (SBR): 小分子线性链状乳液,极易溶于水和极性溶剂。

c. 防沉淀剂(CMC): 高分子化合物,易溶于水和极性溶剂。

d. 异丙醇: 弱极性物质,加入后可减小粘合剂溶液的极性,提高石墨和粘合剂溶液的相容性;具有强烈的消泡作用;易催化粘合剂网状交链,提高粘结强度。乙醇:弱极性物质,加入后可减小粘合剂溶液的极性,提高石墨和粘合剂溶液的相容性;具有强烈的消泡作用;易催化粘合剂线性交链,提高粘结强度。

e. 去离子水(或蒸馏水):稀释剂,酌量添加,改变浆料的流动性。

(2) 原料的预处理

a. 石墨: 经过混合, 使原料均匀化, 提高一致性, 然后在 300[~]400℃常压烘烤, 除 去表面油性物质, 提高与水性粘合剂的相容能力, 修圆石墨表面棱角(有些材料为保持 表面特性, 不允许烘烤, 否则效能降低)。

b. 水性粘合剂: 适当稀释, 提高分散能力。

(3) 掺和、浸湿和分散:

a. 石墨与粘合剂溶液极性不同,不易分散。

b. 可先用醇水溶液将石墨初步润湿,再与粘合剂溶液混合。

c. 应适当降低搅拌浓度,提高分散性。

d. 分散过程为减少极性物与非极性物距离,提高势能或表面能,所以为吸热反应, 搅拌时总体温度有所下降。如条件允许应该适当升高搅拌温度,使吸热变得容易,同时 提高流动性,降低分散难度。

e. 搅拌过程如加入真空脱气过程,排除气体,促进固-液吸附,效果更佳。

f. 分散原理、分散方法同正极制浆中的相关内容,在 2.1.1.1 中有详细论述,在 此不予详细解释。

(4) 稀释

加入溶剂将浆料调整为合适的浓度,便于涂布。

2.1.2 锂离子电池浆料特性

锂离子电池浆料是由多种不同比重、不同粒度的原料组成,又是固-液相混合分散, 形成的浆料属于非牛顿流体^[20]。锂离子电池浆料是一种像油状的流动的液体,所以具有 一般流体所具有的特征如粘性、流动性等,同时因为电池浆料是一种液固两相流,所以 还具有一些自身特殊的性能。

2.1.2.1 锂离子电池浆料流变性

流变性是指物质在外力作用下的变形和流动性质。由于液体不能承受剪切力,因而 不能保持其外形的稳定。在外力的作用下,液体就会发生流动和变形等的性质,称为流 变性。

浆体的流变性十分复杂.一种浆体在低浓度时可能表现为牛顿流体或假塑性流体; 浓度稍高产生絮团后,可能表现为宾汉流体;更高的浓度下又可能会出现胀塑性流体。 对同一种浆料,在剪切率不太高时,不出现胀流现象,剪切率高时又可能转化为胀塑性 流体。有些非牛顿流体在低剪切速率和高剪切速率下都可能呈现牛顿流体形象,这可能 是因为在低剪切速率下,分子的无规则热运动占优势,体现不出剪切速率对其中物料重 新排列使表观粘度的变化,当剪切速率增高到一定限度后,剪切定向达到了最佳程度, 因而也使表观粘度不随剪切速率而变。如前所述,许多非牛顿体其流变特性受到体系中 结构变化的影响。

目前国内外科研人员对锂离子电池浆料的研究不多,可参考的文献资料较少。而锂 离子电池浆料究竟属于那一种非牛顿流体的流变类型,目前还没有统一的说法。多数人 为了使问题简化,往往把它当成宾汉流体来处理。作者认为,活性物质种类不同、制浆 工艺与粒度分布不同、粘结剂类型与用量不同、甚至在不同的剪切速率区间,都可导致 浆料表现出具有不同的流变特性。

影响锂离子电池浆料流变性的一些主要参数:

(1) 分散相或固相的类型及表面电荷的大小。对于不同种类的正负极活性物质,如 正极常用的钴酸锂、锰酸锂,负极常用的石墨粉、中间相炭微球,由于其种类不同,因

而具有不同的水化膨胀特性以及不同的表面电荷,这样,不同种类的活性物质其分散特性、胶溶特性以及形成具有一定强度的结构体系的能力也各不相同,其宏观表现是不同 种类的活性物质配制而成的浆料具有不同的流变特性。

(2) 固相的浓度。分散相或固相浓度的大小主要影响浆料的屈服应力和塑性粘度或 表观粘度。在一般槽况下,固相浓度越大,其屈服应力、塑性粘度或表观粘度越大。

(3) 固相颗位的大小、形状以及粒径的分布。在固相浓度不变的条件下,颗粒的粒 径越小,由于其总的表面积增加,因而浆料的屈服应力和粘度将随之增加。

(4) 分散介质本身的粘度。不同的溶剂具有不同的粘度,使得浆料的粘度也将随之 变化。

(5) 温度和压力。在不同的温度和压力下浆料具有不同的流变特性。

(6) 浆料的 PH 值。

2.1.2.2 锂离子电池浆料触变性

触变性是指流体在剪切力作用下的一种结构破坏与恢复原有结构的效应[21]。

描述锂离子电池浆料的触变性主要包括触变的最后效果和触变过程,触变过程是指 在一定的条件下锂离子电池浆料中的胶链结构随时间的破坏和恢复过程,它反映了触变 性的时间效应。触变的最后效果是指在一定实验条件下达到稳定时的最大触变量。这里 所说的达到稳定是指浆料内的结构破坏与恢复的一种动态平衡,而其宏观表现则为锂离 子电池浆料剪切应力的固定不变,亦即剪切应力具有不随时间而变化的稳定数值。

2.2.3 分散效果对锂离子电池浆料的影响

混合分散工艺在锂离子电池的整个生产工艺中对产品的品质影响度大于 30%, 是整 个生产工艺中最重要的环节。锂离子电池的电极制造, 正极浆料由粘合剂、导电剂、正 极材料等组成; 负极浆料则由粘合剂、石墨碳粉等组成。正、负极浆料的制备都包括了 液体与液体、液体与固体物料之间的相互混合、溶解、分散等一系列工艺过程,而且在这 个过程中都伴随着温度、粘度、环境等变化。在正、负极浆料中, 颗粒状活性物质的分 散性和均匀性直接响到锂离子在电池两极间的运动, 因此在锂离子电池生产中各极片材 料的浆料的混合分散至关重要, 浆料分散质量的好坏, 直接影响到后续锂离子电池生产 的质量及其产品的性能。

目前传统的锂离子电池浆料的制备都是在双行星分散设备中完成的。尽管目前在小型电池生产技术上已日趋成熟,但目前锂离子电池的生产过程中,电池的一致性控制仍 然是锂离子电池制作的技术难点,尤其是对于大容量、大功率的动力型锂离子电池。另 外,随着锂离子电池材料的不断进步,原材料颗粒粒径越来越小,这不仅提高了锂离子 电池性能,也非常容易形成二级团聚体,从而增加了混合分散工艺的难度。在锂离子电 池生产过程中,对电池电极结构的控制是关键,尽管很多锂离子生产厂家对此未引起重 视,采用不同结构的电极片生产的电池的自放电率、循环性、容量、一致性等都不同。 如何控制其电极片内部的微观结构,是锂离子电池生产过程的关键技术。所以在制备电 极片过程中,必须控制好锂离子电池浆料的混合分散质量,提高电池浆料的均匀一致性 和分散稳定性。

锂离子电池浆料的混合分散过程可以分为宏观混合过程和微观分散过程,这两个过程始终都会伴随着锂离子电池浆料制备的整个过程。而根据传统工艺中的叶轮剪切——循环特性,可以把叶轮的作用分为两大类,第一类是对叶轮附近产生的剪切作用;第二类则是通过叶轮泵出的流量产生循环作用。浆体的进一步分散作用主要依靠叶轮的剪切作用,而叶轮的流量决定了叶轮的分散的能力。而在离叶轮端部较远的区域,总会存在一层浆料始终停滞不动,这个区域也就是人们常说的"死区",分散设备的工作区域越大,而且浆料黏度越高,"死区"的问题就越突出,就算采用不同的叶轮和结构,死区仍然难以避免,因此在锂离子电池浆料的制备过程中,所制得的浆料产品就会出现混合分散不均匀、粉体颗粒与粘合剂接触不均匀、易分层和发生硬性沉淀等一系列问题。

2.2 锂离子电池浆料分散机理研究

2.2.1 浆料稳定性理论

大部分的浆料都是属于悬浮液体系。不稳定的悬浮液在静止状态下发生絮凝,并由 于重力作用而很快分层,分散的目的就是要在产品的有效期内抗絮凝、防止分层,维持 悬浮颗粒的均匀分布,提高产品的稳定性。

2.2.1.1 悬浮液的絮凝理论

絮凝作用即是在静态(由于布朗运动)或动态(在剪切力作用下条件下,通过颗粒 碰撞引起颗粒数目减少的过程。胶体系统中,如不考虑稳定剂,颗粒间的相互作用主要 有范德华(Vander Waals)引力;伴随着带电颗粒的库仑(Coulombic)力(斥力或引力)。 这些力的起因截然不同,Derjaguin 和 Landau 在苏联,Verwey 和 Overbeek 在荷兰分别 独立的提出 DLVO 理论^[23,24],构成了亲液分散体系中絮凝作用经典理论的基础,阐述了 胶体悬浮体系的稳定性主要与胶体颗粒间上述两个独立的相互作用的相对距离有关。

2.2.1.2 悬浮液的分层理论

分层是分散相在外力(重力或离心力)作用下,在连续相中上浮或下沉的结果。不 少学者对悬浮液的分层速度作了深入的研究,在忽略布朗运动效应的静态条件下,可用 Stokes 定律来描述,即分散相球形颗粒由于重力的沉降速度 V 由下式确定:

$$V = \frac{d^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu}$$
(2-1)

式中 ρ, - ρ为分散相与连续相的密度差,g为重力加速度,d为分散相颗粒直径, μ 为连续相的粘度。如果分散相颗粒的密度比连续相密度大,颗粒下沉,速度 V为正值, 反之,颗粒上浮,速度为负值。沉降速度大,浆料就容易分层。如果要保持体系稳定, 就必须降低沉降速度,对于特定的浆料可以通过减小分散相固体颗粒直径 d。因为只有 当粒径减至连续相液体分子大小时,颗粒才能稳定、均匀地分散在液体中不发生分离。

通过以上的分析我们可以看出,要提高悬浮液的稳定性,分散相颗粒的粒径应尽量 细小。但应该指出,根据前人所做的大量研究发现,随着颗粒粒度的减小,虽然颗粒由 重力引起的分离作用变为次要的因素,但是由于颗粒之间的间距减小,颗粒之间的结合 力(范德华力等)起到了重要决定性作用。另外,当颗粒直径小于某一细小尺寸时,此

时,颗粒的布朗运动效应就不能忽略了,所以由于细小颗粒的布朗运动,而使得颗粒之 间产生激烈地碰撞。若不加稳定剂,这些情况都会导致颗粒团聚,对体系的稳定是不利 的。所以浆料的分散中,颗粒粒径并非越细越好,要视浆料的特性而定。分散就是要根 据物料的特性与特点,减小分散相颗粒的粒度,使其分布于一个较窄的尺寸范围,并达 到吸力与斥力的相互平衡,从而保证浆料体系的稳定。

2.2.2 团聚与分散的关系

浆料的团聚是指原生的微细颗粒在制备、分散及存放过程中,相互连接、由多个颗 粒形成较大的颗粒团簇的现象。随着现代科学技术的进步,锂离子电池浆料中对颗粒原 料粒径的要求越来越高,有向纳米级粒径方向发展的趋势。而随着原材料粉体粒径的越 来越小,在锂离子电池浆料的混合分散过程中,浆料中的颗粒非常容易形成二级团聚体, 从而使得锂离子电池浆料产生严重的团聚现象,给锂离子电池的性能带来严重的不良影 响。

颗粒在液相介质中表现为分散和团聚两种基本的行为。颗粒在液体介质中的团聚是 吸附与排斥共同作用的结果,其根源是颗粒间的相互作用力。在悬浊液体系中,粉体颗 粒的团聚是吸附和排斥共同作用的结果。如果吸附作用大于排斥作用,粉体颗粒团聚; 如果吸附作用小于排斥作用,粉体颗粒则分散。在液体介质中,粉体颗粒受力情况较复 杂,不仅有像范德华力、静电力、表面张力、毛细管力等产生团聚的吸引力,而且在粒 子的表面,还会产生双电层静电作用、溶剂化膜作用、聚合物吸附层的空间保护作用等 使纳米颗粒趋向于分散的斥力作用^[25]。

颗粒在介质中的稳定分散一般包括以下过程: 润湿、机械分散及分散稳定。润湿通 常指颗粒与颗粒之间的界面被颗粒与溶剂、分散剂等界面所取代的过程。机械分散是利 用剪切力将大量颗粒细化、使团聚体解聚、被润湿、包裹吸附的过程。分散稳定是指将 原生粒子或较小的团聚体在静电斥力、空间位阻斥力作用下来屏蔽范德华引力,使颗粒不 再聚集的过程^[26]。团聚体分散解聚的直接原因是受到剪切力和压力的作用,剪切力在分 散过程中起到了决定性的作用。

2.2.3 团聚体变形与破裂

在研究流动性质随时间和应力的变化时,一般要考察颗粒的结合与破裂。研究发现, 无论是颗粒的结合所必须得碰撞,还是多颗粒团的破坏,都与颗粒大小有紧密的函数关 系,也就是说,颗粒大小是影响流变和稳定性的一个关键因素。

大多数的研究所表明,液滴的变形、破裂以及流体力学的稳定性,这三者都是主要 取决于无因次韦伯准数 We,以及固体相与液体相的粘度之比 R,韦伯准数 We 是变形应 力 r 与拉普拉斯恢复应力(<u>-</u>)之比,即^[27]

$$We = \frac{\tau d}{\sigma} \tag{2-2}$$

式中: τ 为剪切应力, $\tau = \mu \dot{\gamma}$; d_{α} 为所考察团聚体的直径; σ 为团聚体表面的吸附

层和液桥作用引起的表面张力。

在层流状态下,流体中的物料团聚体受层流剪切力作用,如图 2-1 所示。不考虑团 聚体的重力作用,物料团聚体受剪切力 τ的作用与表面张力 σ 的作用。剪切作用的切向 分力 τ_i的作用效果是使团聚体发生旋转的主要原因,而法向分力 τ_n和表面张力则在团 聚体的内部分别产生压差 Δp_r和压差 Δp_o,这两种压差综合作用的结果就是使团聚体的 内部产生变形,在其原有裂纹的区域上就会产生应力集中,并最终导致团聚体的破碎与 分散,分解成更小尺寸级别的颗粒。



图 2-1 团聚体受力示意图

在湍流状态下,流场的变化非常迅速,且存在着固体分散相与液体连续相之间的相 互作用,例如由于固体相对液体相湍流具有的阻尼作用,使其脉动强度降低,流场中流 动情况相当复杂。所以为了简化起见,在假定湍流是均匀的,并且是各向同性的基础上, 认为液滴的破裂由湍流的脉动效应所引起的。在这种情况下,液滴受到的粘性剪切应力 可忽略,若两相粘度和密度相差比较小,则在液滴表面将会产生振动,振动将会使其形 状相对于平衡的球形而发生变化,当变化的程度足够大时,液滴就会不稳定,破裂成两 个或更多的小液滴,条件是液滴振动的动能足以提供破裂后所增加的表面能。

对于浆料的液-固相体系中,悬浮的固相颗粒在液体中也会受到类似的应力作用, 当这些应力作用超过了使固体颗粒保持完整性的限度时,超过了屈服应力范围,颗粒便 变形、破碎。

2.3 超剪切分散机理的研究

在超剪切分散设备中,作用于液体的能量一般相当集中,这样可以使液体收到高能量密度的作用。引入能量的类型和强度必须足以使分散相颗粒有效地均匀分散。分散均匀的本质是使物料中分散相(固体颗粒、液滴等)受流体力学上的剪切作用和压力作用破碎并分散。

液体物料分散系中固体分散相颗粒或液滴破碎分散的直接原因是受到剪切力和压力的共同作用。引起剪切力和压力作用的具体流体力学效应主要有三种,它们分别是层流效应、湍流效应和空穴效应。层流效应的作用是引起固体分散相颗粒或液滴的剪切和 拉长,湍流效应的作用是在压力波动作用下引起固体分散相颗粒或液滴的随意变形,而 空穴效应的作用则是使形成的小气泡瞬间破灭产生冲击波,而引起剧烈搅动^[28,29]。

综上所述,超剪切分散设备内物料的分散机理比较复杂,主要是以剪切作用起主导

作用,而以其他作用为辅。浆体物料在高频压力波的作用下产生反复的压缩效应,同时 又受到超剪切分散设备内窄小间隙内的剪切力和回旋剪切力的强烈作用,如此综合反复 的作用,被处理的浆料产生强烈的分散和粉碎作用,最终达到快速超细分散的目的。 2.3.1 层流剪切

一般情况下,高粘度浆料物料的流动常处于层流状态,由式(2-2)可知,层流时 浆料中的流体所受的剪切应力越大,固体分散相颗粒则越易破裂。下面分别讨论两种情 形下的层流剪切作用。

1) 浆料流体在槽道内的流动

дv

`∂x⁴



图 2-2 槽道流动中层流分布示意图

浆料流体在进入槽道后,在进口段中,因为横截面上速度分布是均匀变化的,即沿流动方向上速度增大,所以伴随着剪切作用的同时,还会产生了一定的延伸流,一部分固体悬浮颗粒将会被拉长、变薄,甚至破裂^[30]。如图 2-2 所示,流动的速度分布充分发展后将会呈二次抛物线形状,流体的层与层之间存在速度梯度,正因为这个速度梯度从而产生粘性切应力。具有粘性的浆料流体的层流可以通过不可压缩流体的连续性方程和 Navier-Stokes 方程描述^[31]。在直角坐标系中有:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$$
(2-3)

$$\rho \frac{Du_x}{Dt} = \rho \left(\frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \right)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} \right)$$
(2-4)

$$= -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) + \rho x$$

$$\rho \frac{Du_{y}}{Dt} = \rho \left(\frac{\partial u_{y}}{\partial t} + u_{x} \frac{\partial u_{y}}{\partial x} + u_{y} \frac{\partial u_{y}}{\partial y} + u_{z} \frac{\partial u_{y}}{\partial z}\right)$$

$$= -\frac{\partial p}{\partial t} + \mu \left(\frac{\partial^{2} u_{y}}{\partial t} + \frac{\partial^{2} u_{y}}{\partial t} + \frac{\partial^{2} u_{y}}{\partial t}\right) + \rho y$$
(2-5)

$$\rho \frac{Du_z}{Dt} = \rho \left(\frac{\partial u_z}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_z}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right)$$

$$= -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) + \rho z$$
(2-6)

设槽道宽为 2h,不可压缩牛顿浆料流体在槽内作定常运动,根据不同流动的特点,不计

 ∂z^{4}

彻体力,且温度T为常数,并设:

$$u_x = u_x(y)$$
$$u_y = 0$$
$$u_z = 0$$
$$p = p(x, y)$$

由(2-3)式得:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} = 0 \tag{2-7}$$

由(2-5)式得:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0 \tag{2-8}$$

再由(2-4)式得:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}$$
(2-9)

由(2-7),(2-8)两式可将(2-9)写成:

$$0 = -\frac{dp}{dx} + \mu \frac{d^2 u_x}{dx^2}$$
(2-10)

上式中的压力梯度表示为 $\frac{dp}{dx} = const$,将(2-10)式积分两次得:

$$-\frac{dp}{dx}\frac{y^2}{2} + \mu u_x = c_1 y + c_2$$
(2-11)

利用已知的边界条件, $y = \pm h$, $u_x = 0$ 得到积分常数 $c_1 \approx c_2$

 $c_1 = 0$

$$c_2 = -\frac{h^2}{2}\frac{dp}{dx} \tag{2-12}$$

将(2-12)代入(2-11)则可以得到浆料的速度分布为:

$$u_{x} = \frac{y^{2}}{2\mu} \frac{dp}{dx} - \frac{h^{2}}{2\mu} \frac{dp}{dx} = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} (y^{2} - h^{2})$$
(2-13)

可以看出,速度是按抛物线分布,其中最大速度 umax 在 y=0 处,则:

$$u_{\max} = -\frac{h^2}{2\mu} \frac{dp}{dx}$$
(2-14)

根据粘性切应力与应变率之间的关系公式为:

$$\tau_{xy} = \mu(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x})$$

则粘性切应力为:

$$\tau_{xy} = \mu \frac{du_x}{dy} = \frac{dp}{dx} \Box y$$
(2-15)

所以可以得出,最大粘性剪切应力 $|r_{xy}|_{-x}$ 发生在板壁面处,即

$$\left|\tau_{xy}\right|_{\max} = \left|\tau_{xy}\right|_{y=\pm h} = h\frac{dp}{dx}$$
(2-16)

由此可见,浆料流体在槽道内的速度最大值及流体受到的最大剪切力均与浆料流体的运动方向上的压力梯度成正比。

如果对浆料流体施以周期性高频脉动压力梯度,那么流体的抛物线速度分布将发生 变化。图 2-3 表示的是在不同频率下,截面上的速度分布图,从图中可以看出,在较高 频率条件下,最大速度值在壁面与槽道中心之间偏离中心,呈对称分布,并且随着脉动 频率的逐步增大,最大速度也逐渐增大,且向壁面趋近。在周期性脉动作用下,速度这 样的分布趋势更有利于对浆料物料的剪切作用,使颗粒更易破碎并分散均匀。



图 2-3 频率对速度振幅的影响

2) 同轴圆筒之间的旋转流



图 2-4 两同心旋转圆筒间的流动示意图

超剪切分散设备的定子和转子之间的相互关系可以简化为两同轴圆筒之间的旋转 流。如图 2-4 所示,设内圆筒半径为r₁,并以 o₁角速度旋转,而外圆筒的半径为r₂,以 o₂的角速度旋转,间隙内流体存在速度梯度,从而产生剪切力。柱坐标下的不可压缩流 体的连续性方程和奈维一斯托克斯方程(Navier-Stokes)^[31]为:

$$\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{u_r}{r} = 0$$
(2-17)

$$\rho\left(\frac{\partial u_{r}}{\partial t}+u_{r}\frac{\partial u_{r}}{\partial r}+\frac{u_{\theta}}{r}\frac{\partial u_{r}}{\partial \theta}+u_{z}\frac{\partial u_{r}}{\partial z}-\frac{u_{\theta}^{2}}{r}\right)$$

$$=\rho F_{r}-\frac{\partial p}{\partial r}+\mu\left(\frac{\partial^{2} u_{r}}{\partial r^{2}}+\frac{1}{r}\frac{\partial u_{r}}{\partial r}+\frac{1}{r^{2}}\frac{\partial^{2} u_{r}}{\partial \theta^{2}}+\frac{\partial^{2} u_{r}}{\partial z^{2}}-\frac{2}{r^{2}}\frac{\partial u_{\theta}}{\partial \theta}-\frac{u_{r}}{r^{2}}\right)$$

$$\rho\left(\frac{\partial u_{r}}{\partial t}+u_{r}\frac{\partial u_{\theta}}{\partial r}+\frac{u_{\theta}}{r}\frac{\partial u_{\theta}}{\partial \theta}+u_{z}\frac{\partial u_{\theta}}{\partial z}-\frac{u_{r}u_{\theta}}{r}\right)$$

$$=\rho F_{\theta}-\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial \theta}+\mu\left(\frac{\partial^{2} u_{\theta}}{\partial \theta^{2}}+\frac{1}{r}\frac{\partial u_{\theta}}{\partial r}+\frac{1}{r^{2}}\frac{\partial^{2} u_{\theta}}{\partial \theta^{2}}+\frac{\partial^{2} u_{\theta}}{\partial z^{2}}+\frac{2}{r^{2}}\frac{\partial u_{r}}{\partial \theta}-\frac{u_{\theta}}{r^{2}}\right)$$

$$\rho\left(\frac{\partial u_{z}}{\partial t}+u_{r}\frac{\partial u_{z}}{\partial r}+\frac{u_{\theta}}{r}\frac{\partial u_{z}}{\partial \theta}+u_{z}\frac{\partial u_{z}}{\partial z}\right)$$

$$(2-19)$$

$$(2-19)$$

$$(2-19)$$

$$(2-19)$$

$$= \rho F_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right)$$
(2-20)

超剪切分散设备由于转子转速很高,间隙内流体的重力相对于惯性离心力可以忽略不 计,故:

$$u_r = u_z = 0$$
$$u_\theta = u_\theta(r)$$
$$p = p(r)$$

因此,式(2-17)和式(2-18)可简化为:

$$\frac{dp}{dr} = \rho \frac{u_{\theta}^2}{r} \tag{2-21}$$

$$\frac{d^2 u_\theta}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du_\theta}{dr} - \frac{u_\theta}{r^2} = 0$$
(2-22)

边界条件为:

$$r = r_1$$
 $u_{\theta} = r_1 \omega_1$ $r = r_2$ $u_{\theta} = r_2 \omega_2$

积分式 (2-22), 即得:

$$u_{\theta} = Ar + \frac{B}{r} \tag{2-23}$$

将边界条件代入式 (2-23), 解得常数为:

$$A = \frac{\omega_2 r_2^2 - \omega_1 r_1^2}{r_2^2 - r_1^2}$$
$$B = \frac{(\omega_1 - \omega_2) r_1^2 r_2^2}{r_2^2 - r_1^2}$$
(2-24)

将式(2-24)代入式(2-23),得到速度分布为:

$$u_{\theta} = \frac{(\omega_2 r_2^2 - \omega_1 r_1^2)r + (\omega_1 - \omega_2)r_1^2 r_2^2}{r(r_2^2 - r_1^2)}$$
(2-25)

根据粘性切应力与速度梯度得关系:

$$\tau_{r\theta} = \mu \left(\frac{\partial u_{\theta}}{\partial r} - \frac{u_{\theta}}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_{r}}{\partial \theta}\right)$$
(2-26)

则:

$$\tau_{r\theta} = \mu \left(\frac{\partial u_{\theta}}{\partial r} - \frac{u_{\theta}}{r}\right) = -\frac{2\mu(\omega_1 - \omega_2)r_1^2 r_2^2}{r^2 (r_2^2 - r_1^2)}$$
(2-27)

当外圆筒为定子情况下,即 $\omega_2 = 0$,则最大剪应力 $|\tau_{r_0}|_{m_x}$ 发生在定子内壁处,即:

$$\left|\tau_{r\theta}\right|_{\max} = \left|\tau_{r\theta}\right|_{r=r_2} = \frac{2\mu\omega_1 r_1^2}{r_2^2 - r_1^2}$$
(2-28)

当内圆筒为定子情况下,即 $\omega_1 = 0$,则最大剪应力 $|\tau_{r,a}|_{r,a}$ 发生在定子外壁处,即:

$$\left|\tau_{r\theta}\right|_{\max} = \left|\tau_{r\theta}\right|_{r=r_{1}} = \frac{2\mu\omega_{2}r_{2}^{2}}{r_{2}^{2} - r_{1}^{2}}$$
(2-29)

由于超剪切分散设备的间隙δ远小于转子内径,由上述两式可得:

$$\left|\tau_{r\theta}\right|_{\max} \approx \mu \frac{u}{\delta} \tag{2-30}$$

由上式可知,由于定转子间隙δ很小,所以可认为定转子间全部为边界层,同时还 表明,转子转速越大,定转子间隙越小,则最大剪切应力越大,越有利于锂离子电池浆 料中液滴与颗粒的破裂,使液滴和颗粒充分的分散混合。上述推导是简化了超剪切分散 设备高剪切区的实际情况,并没有考虑径向速度*u*,≠0,但它能反映出超剪切分散设备 的转速、定转子间隙与剪应力的关系,考虑*u*,≠0的情况可参阅文献^[32],结论与上述推 导相类似。

2.3.2 湍流剪切

超剪切分散设备中定转子间液滴所受的回旋湍流剪切情况如图 2-4 所示, 在柱坐标

下不可压缩流体湍流运动时的时均连续性方程和雷诺方程[31]为:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho(\frac{\partial \overline{u}_r}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial \overline{u}_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial \overline{u}_z}{\partial z} + \frac{\overline{u}_r}{r}) = 0$$
(2-31)

$$\rho(\frac{D\overline{u}_{r}}{Dt} - \frac{\overline{u}_{\theta}}{r}) = -\frac{\partial\overline{p}}{\partial r} + \mu(\Delta\overline{u}_{r} - \frac{\overline{u}_{r}}{r^{2}} - \frac{2}{r^{2}}\frac{\partial\overline{u}_{\theta}}{\partial\theta}) -\rho\left[\frac{1}{r}(\frac{\partial}{\partial r}\overline{ru_{r}^{\prime 2}} + \frac{\partial}{\partial\theta}\overline{u_{r}^{\prime}u_{\theta}^{\prime}}) + \frac{\partial}{\partial z}\overline{u_{r}^{\prime}u_{z}^{\prime}} + \frac{\overline{u_{\theta}^{\prime 2}}}{r}\right] + \rho\overline{F_{r}}$$
(2-32)

$$\rho(\frac{D\overline{u}_{\theta}}{Dt} - \frac{u_{r}u_{\theta}}{r}) = -\frac{\partial\overline{p}}{r\partial\theta} + \mu(\Delta\overline{u}_{\theta} - \frac{\overline{u}_{\theta}}{r^{2}} + \frac{2}{r^{2}}\frac{\partial\overline{u}_{r}}{\partial\theta}) -\rho\left[\frac{\partial}{r\partial\theta}\overline{u_{\theta}^{\prime 2}} + \frac{\partial}{\partial r}\overline{u_{r}^{\prime }u_{\theta}^{\prime }} + \frac{\partial}{\partial z}\overline{u_{\theta}^{\prime }u_{z}^{\prime }} + 2\frac{\overline{u_{r}^{\prime }u_{\theta}^{\prime }}}{r}\right] + \rho\overline{F_{\theta}}$$

$$(2-33)$$

$$\rho \frac{D\overline{u_z}}{Dt} = -\frac{\partial \overline{p}}{\partial z} + \mu \Delta \overline{u_z} - \rho (\frac{\partial}{\partial r} \overline{u'_r u'_z} + \frac{\partial}{r \partial \theta} \overline{u'_\theta u'_z} + \frac{\partial}{\partial z} \overline{u'_z}^2) + \rho \overline{F_z}$$
(2-34)

式中随体导数算子:
$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \overline{u_r} \frac{\partial}{\partial r} + \overline{u_{\theta}} \frac{\partial}{r\partial \theta} + \overline{u_z} \frac{\partial}{\partial z}$$

拉普拉斯算子:
$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial}{r\partial r} + \frac{\partial^2}{r^2\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

根据超剪切分散设备定转子运动特性,可忽略重力作用,按问题的特点,可设时均速度 和时均压力为:

$$\overline{u_r} = 0$$

$$\overline{u_\theta} = \overline{u_\theta}(r)$$

$$\overline{u_z} = 0$$

$$\overline{p} = \overline{p}(r)$$
(2-35)

脉动速度为:

$$u'_{r} = u'_{r}(r)$$

$$u'_{\theta} = u'_{\theta}(r)$$

$$u'_{z} = u'_{z}(r)$$
(2-36)

把式(2-35)、(2-36)代入雷诺方程(2-32)、(2-33)、(2-34)得:

$$\rho \frac{\overline{u_{\theta}}^{2}}{r} = \frac{d\overline{p}}{dr} + \rho \left[\frac{1}{r} \left(\frac{d}{dr} \overline{ru_{r}^{\prime 2}} \right) + \frac{\overline{u_{\theta}^{\prime 2}}}{r} \right]$$
(2-37)

$$\mu(\frac{d^2 \overline{u_{\theta}}}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\overline{u_{\theta}}}{dr} - \frac{\overline{u_{\theta}}}{r^2}) - \rho(\frac{d}{dr}\overline{u_r'u_{\theta}'} + 2\frac{\overline{u_r'u_{\theta}'}}{r}) = 0$$
(2-38)

$$\frac{d}{dr}(u_r'u_z') = 0 \tag{2-39}$$

按布辛涅斯克(Boussinesq.J.)湍流应力作用和粘性切应力作用相似的假设及普朗特

(Prandtl) 的混合长度理论^[31],假设湍流应力为:

$$-\rho \overline{u'_r u'_{\theta}} = \varepsilon_m \frac{d\overline{u_{\theta}}}{dr}$$
(2-40)

$$=\rho \frac{u}{\delta} l_m^2 \frac{d\overline{u_\theta}}{dr}$$
(2-41)

式中 u 为转子转向切速度; ε_m 为湍流粘性系数,或称为涡旋扩散系数; l_m 为普朗混合长度。一般均由实验确定。

由于*δ*很小,可认为间隙区域全部为湍流边界层。按照克莱诺夫(Klebanoff.P.S) 在平板湍流边界层以康斯坦廷内斯库(Constrantinescu V.N)对轴承湍流润滑研究^{[23][25]}, 我们取混合长度为:

$$\begin{cases} l_m = \kappa(r - r_1) & (r_1 \le r \le r_1 + \delta/2) \\ l_m = \kappa(r_1 + \delta - r) & (r_1 + \delta/2 \le r \le r_1 + \delta) \end{cases}$$
(2-42)

式中 κ 为卡门常数,可取 κ =0.2~0.4,或者采用 κ =0.125 $R_{o}^{0.07}$ 来计算,而雷诺准则数

$$R_e=\frac{\rho u\delta}{\mu}\,.$$

考虑到间隙δ很小, 雷诺方程(2-38) 在略去高阶小量项后得:

$$\mu \frac{d^2 \overline{u_{\theta}}}{dr^2} - \rho \frac{d}{dr} \overline{u_r' u_{\theta}'} = 0$$
(2-43)

式 (2-41) 代入上式 (2-43) 得:

$$(1 + \frac{R_e}{\delta^2} l_m^2) \frac{d^2 u_\theta}{dr^2} + 2R_e \frac{l_m}{\delta^2} \frac{dl_m}{dr} \frac{du_\theta}{dr} = 0$$
(2-44)

-- 1. .

$$\frac{d^2 \overline{u_{\theta}}}{dr^2} + \frac{2R_e \kappa^2 (r-r_1)}{\delta^2 + R_e \kappa^2 (r-r_1)^2} \frac{d \overline{u_{\theta}}}{dr} = 0$$
(2-45)

解微分方程(2-45)可得:

$$\frac{d\overline{u_{\theta}}}{dr} = c_1 e^{-\int \frac{2R_e \kappa^2 (r-r_1)}{\delta^2 + R_e \kappa^2 (r-r_1)^2} dr} = \frac{c_1}{R_e \kappa^2 (r-r_1)^2 + \delta^2}$$
(2-46)

$$\frac{d\overline{u_{\theta}}}{dr} = \frac{c_2}{R_e \kappa^2 (r_1 + \delta - r)^2 + \delta^2}$$
(2-47)

由于在 $r = r_1 + \frac{\delta}{2}$ 处, $\frac{d\overline{u_{\theta}}}{dr}$ 连续, 即: $\frac{d\overline{u_{\theta}}}{dt} = \frac{d\overline{u_{\theta}}}{dt}$

$$\frac{dr}{dr}\Big|_{r=r_1+\delta_2+0}-\frac{dr}{dr}\Big|_{r=r_1+\delta_2-0}$$

可得: $c_1 = c_2$

下面分 $\omega_1 \neq 0, \omega_2 = 0$ 和 $\omega_1 = 0, \omega_2 \neq 0$ 两种情形,考虑定转子间的速度场和应力场: (1) $\omega_1 \neq 0, \omega_2 = 0$ 时的情况

此时边界条件为:

$$r = r_1 \qquad \overline{u_\theta} = r_1 \omega_1 = u_1, u_\theta' = 0, \overline{u_r} = 0, u_r' = 0$$

$$r = r_2 = r_1 + \delta \qquad \overline{u_\theta} = 0, u_\theta' = 0$$
(2-48)

代入边界条件(2-48),积分(2-46)、(2-47)得:

$$\begin{cases} \overline{u_{\theta}} = u_{1} + \frac{c_{1}}{\sqrt{R_{e}}\kappa\delta} \operatorname{arctg}\left[\frac{\sqrt{R_{e}}\kappa(r-r_{1})}{\delta}\right] & (r_{1} \leq r \leq r_{1} + \frac{\delta}{2}) \\ \overline{u_{\theta}} = \frac{-c_{2}}{\sqrt{R_{e}}\kappa\delta} \operatorname{arctg}\left[\frac{\sqrt{R_{e}}\kappa(r_{1} + \delta - r)}{\delta}\right] & (r_{1} + \frac{\delta}{2} \leq r \leq r_{1} + \delta) \end{cases}$$
(2-49)

式中
$$R_e = \frac{\rho u_1 \delta}{\mu}$$
.

由于在 $r = r_1 + \delta/2$ 处, $\overline{u_{\theta}}$ 连续, 即:

$$u_{\theta}\Big|_{r=r_{1}+\delta_{2}^{\prime}+0} = u_{\theta}\Big|_{r=r_{1}+\delta_{2}^{\prime}-0}$$

$$\overline{\Pi}$$

$$(2-50)$$

$$\overline{\Pi}$$

$$(2-50)$$

代入上式 (2-50) 到式 (2-49) 中, 可得湍流时均速度场为:

$$\begin{cases}
\overline{u_{\theta}} = \frac{u_{2}}{2 \operatorname{arctg}(\frac{\sqrt{R_{e}\kappa}}{2})} \operatorname{arctg}\left[\frac{\sqrt{R_{e}\kappa(r-r_{1})}}{\delta}\right] & (r_{1} \leq r \leq r_{1} + \delta/2) \\
\overline{u_{\theta}} = u_{2} + \frac{-u_{2}}{2 \operatorname{arctg}(\frac{\sqrt{R_{e}\kappa}}{2})} \operatorname{arctg}\left[\frac{\sqrt{R_{e}\kappa(r_{1} + \delta - r)}}{\delta}\right] & (r_{1} \leq r \leq r_{1} + \delta/2)
\end{cases}$$
(2-51)

总剪切应力为:

$$\tau_{r\theta} = \mu(\frac{d\overline{u_{\theta}}}{dr} - \frac{\overline{u_{\theta}}}{r}) - \rho\overline{u_{r}'u_{\theta}'}$$

略去小量后得:

$$\tau_{r\theta} = \mu \frac{d\overline{u_{\theta}}}{dr} - \rho \overline{u_r' u_{\theta}'} = \mu (1 + \frac{R_e}{\delta^2} l_m^2) \frac{d\overline{u_{\theta}}}{dr}$$
(2-52)

将式 (2-46)、(2-47) 代入式 (2-52) 得:

$$\begin{cases} \tau_{r\theta} = \frac{-\mu u_1 \sqrt{R_e} \kappa}{2\delta arctg(\frac{\sqrt{R_e} \kappa}{2})} & (r_1 \le r \le r_1 + \frac{\delta}{2}) \\ \tau_{r\theta} = \frac{-\mu u_1 \sqrt{R_e} \kappa}{2\delta arctg(\frac{\sqrt{R_e} \kappa}{2})} & (r_1 + \frac{\delta}{2} \le r \le r_1 + \delta) \end{cases}$$

$$(2-53)$$

最大剪切应力为:

$$\left|\tau_{r\theta}\right|_{\max} = \frac{\mu u_1 \sqrt{R_e \kappa}}{2\delta \operatorname{arctg}(\frac{\sqrt{R_e \kappa}}{2})}$$
(2-54)

(2) *ω*₁ = 0, *ω*₂ ≠ 0 时的情况

此时边界条件为

$$r = r_1 \qquad \overline{u_\theta} = 0, u_\theta' = 0, \overline{u_r} = 0, u_r' = 0$$
$$r = r_2 = r_1 + \delta \qquad \overline{u_\theta} = r_2 \omega_2 = u_2, u_\theta' = 0$$

同理,按照前述计算方法,可得到湍流时均速度分布:

$$\begin{cases} \overline{u_{\theta}} = \frac{u_{2}}{2 \operatorname{arctg}(\frac{\sqrt{R_{e}}\kappa}{2})} \operatorname{arctg}\left[\frac{\sqrt{R_{e}}\kappa(r-r_{1})}{\delta}\right] & (r_{1} \leq r \leq r_{1} + \frac{\delta}{2}) \\ \overline{u_{\theta}} = u_{2} + \frac{-u_{2}}{2 \operatorname{arctg}(\frac{\sqrt{R_{e}}\kappa}{2})} \operatorname{arctg}\left[\frac{\sqrt{R_{e}}\kappa(r_{1} + \delta - r)}{\delta}\right] & (r_{1} + \frac{\delta}{2} \leq r \leq r_{1} + \delta) \end{cases}$$

$$(2-55)$$

剪切应力场:

$$\begin{cases} \tau_{r\theta} = \frac{u_2 \sqrt{R_e} \kappa}{2\delta \operatorname{arctg}(\frac{\sqrt{R_e} \kappa}{2})} & (r_1 \le r \le r_1 + \frac{\delta}{2}) \\ \tau_{r\theta} = \frac{\mu u_2 \sqrt{R_e} \kappa}{2\delta \operatorname{arctg}(\frac{\sqrt{R_e} \kappa}{2})} & (r_1 + \frac{\delta}{2} \le r \le r_1 + \delta) \end{cases}$$

$$(2-56)$$

最大剪应力为:

$$\left|\tau_{r\theta}\right|_{\max} = \frac{\mu u_2 \sqrt{R_e} \kappa}{2\delta arctg(\frac{\sqrt{R_e} \kappa}{2})}$$
(2-57)

从式 (2-54) 和 (2-57) 可以看出,转子转速越高 (u_1 、 u_2 的大小反映转子转速的高低), 定转子间隙越小,最大剪切应力越大。可见湍流情况的剪切规律与层流情况相一致的。

定转子间隙区很薄,可认为高剪切区全部为湍流边界层。按照总剪切应力表达式 (2-52)结合湍流边界层多层结构理论^[23]来分析一下高剪切区湍流边界层的分层结构。

由总剪切力表达式(2-52)知,高剪切区湍流剪应力 $-\rho u'_r u'_{\theta}$ 和粘性切应力 $\mu \frac{du_{\theta}}{dr}$ 之 比n为:

$$\eta = \frac{\tau_{r\theta\bar{m}}}{\tau_{r\theta\bar{m}}} = \frac{R_e}{\delta^2} l_m^2$$
(2-58)

高剪切区湍流边界层大致可分为:转子粘性底层、转子过渡层、湍流核心、定子过 渡层、定子粘性底层,见图 2-5。转子(定子)粘性底层是一个紧靠转子(定子)壁面 的极薄层,在该层中,η=1,即粘性切应力是主要特征因素,湍流切应力很小而可以 忽略,所以流体流动几乎处于层流状态。湍流核心层是位于高剪切中心区域的流体层, 占据了高剪切区的大部分区域,在该层中,η?1,即湍流切应力是主要特征因素,粘 性切应力很小,因而流动处于完全湍流状态。转子(定子)过渡层是转子(定子)粘性 底层到湍流核心的缓冲层。在该层中,η:0(1),即该层中流体运动受粘性切应力和湍 流切应力的影响接近于相同的数量级,流动状态非常复杂^[33]。



图 2-5 高剪切区湍流边界层内分层结构图

2.3.3 空穴效应

当具有一定压力的流体在流动的过程中进入到固体壁面之间的窄小间隙的时候,速 度将会突然迅速增加,根据理想流体的伯努利方程,流体中的压能与动能之和为恒定值, 所以瞬间的速度递增会造成突然的压降,当压力降低至工作温度下流体的饱和蒸汽压 时,液体就会开始"沸腾"而产生汽化,从而在液体的内部产生出大量的汽泡。而当流 体的压力再一次得到升高的时候,汽泡又会因为受压而破灭,如此重复产生然后破灭凝 结。因为流体内汽泡的瞬时大量产生和破灭就形成了所谓的"空穴"现象^[34],空穴现象 产生的冲击作用就好像无数的微型炸弹,能量强烈释放产生强烈的高频振动,从而会在 流体中产生非常强烈的冲击波和射流作用。如果空穴作用发生在固体颗粒的附近,就会 造成固体颗粒的破裂和分散,并使浆料中的大分子发生相互之间的剪切作用,达到使固 体分散相均匀分散的目的。从空穴效应的分析中,可以看出引起剪切作用的流体力学效 应是空穴效应,而空穴效应产生的关键就在于能产生足够大的压降。

第三章 超剪切分散装置结构的研究

在食品、化工等轻工领域,均质、乳化、混合、分散加工是必不可少的操作工序单 元。从概念上和作用上讲,均质、乳化、混合、分散往往难以区分,在本文中,统称为 分散,所以本文中所指的分散指的是广义上的悬浮液体系中的固体分散相颗粒分散化、 均匀化的处理过程,可以同时起到降低分散颗粒的尺度和提高分散颗粒粉不均匀性的作 用。超剪切分散设备作为一种更高效的混合分散装置,在化工、食品、制药、化妆品、 涂料、生物工程、石化、印染等三十多个行业中得到了广泛的应用,并取得了一定成效, 其独特的超剪切原理为无数工艺流程的革新以及各种新产品的开发应用提供了简便而 卓有成效的途径。

3.1 超剪切分散设备的关键结构参数



超剪切分散设备的总体结构图,如图 3-1 所示。

图 3-1 超剪切分散设备内部总体结构图

超剪切分散设备的关键结构参数主要有叶轮结构、定子结构、转子结构、定转子间 间隙、开槽率与开槽宽度等。这一系列关键参数对分散过程形成的流体流场、粉碎效果 及能量消耗都有很重要的影响。

3.1.1 叶轮结构的选择

为了更准确地选择合理的叶轮结构,首先分析叶轮中流体的运动和流动特性[36]。

超剪切分散设备中的叶轮的作用可用流体泵中的叶轮来比拟。叶轮的输入功率能产 生流量与压头,流量的大小决定了工作腔内的循环流动与泵送能力,而压头则在流动过 程中会耗散在工作腔内液体的运动上,所以压头决定了湍流强度。由此可知,循环流量 (泵送流量)和湍流强度(压头)两个因素影响了叶轮的作用。如果超剪切分散设备中

浆料流体在叶轮中的流动非常复杂,浆料与叶轮之间存在着相互作用以及能量的转换的过程,所以为了简化起见,假设叶轮叶片无限多,无限薄,此时可以认为流体质点的运动轨迹严格与叶片外形曲线重合。流体质点随叶轮作等角速度圆周运动,其周向速

的叶轮设计得当,就可以保证轴的输入功率提供合适的流量和压头。

度为牵连速度 \overline{U} ,方向为叶轮的周向方向;流体沿叶片表面流动的速度为相对速度 \overline{V} , 方向与叶轮速度相切。所以,流体质点的绝对速度表达式为:

 $\overline{C} = \overline{U} + \overline{V}$

(3-1)

设流体质点所在圆的直径为D,则牵连速度 $U = \frac{\pi Dn}{60}$, 方向与所在圆相切。将绝对速度分解成径向速度 C_m 与切向 速度 C_u ,流体的速度三角形如图3-2所示。图中 α 为牵连速 度 \overline{U} 与绝对速度 \overline{C} 的夹角, β 为相对速度 \overline{V} 与牵连速度 \overline{U} 图 3-2 流体质点速度三角形 的夹角,则这两个速度的表达式为:

$$C_m = C \sin \alpha \tag{3-2}$$

$$C_{\mu} = C \cos \alpha \tag{3-3}$$

其中径向速度*C_m*是指叶轮排出速度,其大小与流量有关,而切向速度*C_u则是指叶*轮的切向圆周速度,其大小与压头有关。

浆料在流经叶轮流道的时候获得了能量,假设浆料为理想流体,利用流体力学的动量矩定理可表示出在这个过程的能量传递,因此可以得出叶轮的基本方程为:

$$H_{\infty} = \frac{1}{g} (U_2 C_{2U\infty} - U_1 C_{1U\infty})$$
(3-4)

式(3-4)中表示无限多叶轮理想流体的压力,速度下标2表示叶轮出口速度,下标1表 示进口速度,进一步的,利用速度三角形可得:

$$H_{\infty} = \frac{(C^{2}_{2U\infty} - C^{2}_{1U\infty})}{2g} - \frac{(U^{2}_{2} - U^{2}_{1})}{2g} + \frac{(V^{2}_{1\infty} - V^{2}_{2\infty})}{2g}$$
(3-5)

其中:等式右边第一项为动压头 H_d ,当 C_{W_a} 小到可以忽略时:

$$H_{\infty} = \frac{1}{g} (U_2 C_{2U\infty} - U_1 C_{1U\infty})$$
(3-6)

为说明叶片型式与压头的关系,设流体以 $\alpha_{1\infty} = 90^{\circ}$ 的方向进入叶轮,此时 $C_{1U\infty} = 0$,则:

$$H_{\infty} = \frac{1}{g} U_2 C_{2U\infty} \tag{3-7}$$

由出口三角形可知, (如图 3-3):

$$C_{2U\infty} = U_2 - C_{2m\infty} ctg\beta_2 \tag{3-8}$$

则:

$$H_{\infty} = \frac{U_2^2}{g} - \frac{U_2 C_{2U\infty}}{g} ctg\beta_2$$
(3-9)

式中 $U_2 = \frac{mnd_0}{60}$,而因为 C_{2mso} 与流量有关,说明叶片的不同 β_2 角度,将会得到不同的理论压头。通过以上分析,如果选择高转速、小直径的叶轮的话,那么得到的流量就相对较小。在高转速的条件下,圆周速度 U_2 大,叶片外端直径 d_0 小,而且 β_2 角度较大,故 $ctg\beta$,小,所以理论压头则大。





图 3-3 叶轮出口处速度三角形分析图



上述分析都是建立在对叶轮作无限叶片的假设基础上的,认为流体在叶轮中的流动 遵循叶片表面型。因此,叶片任一半径处的相对速度是均匀的。但是实际上叶轮叶片是 有限的,其流动是相当复杂的,必然与上述结果有很大差别。

从力的平衡为基础,可以建立理想流体的运动方程,从而求得叶片间流体的相对速度分布是不均匀的,如图 3-4 所示。由压力面向吸力面逐步变大。由图 3-4 可以看出, 流道中任一流体速度的绝对速度矢量是不同的,速度的不断变化就会产生速度梯度,而 这正是剪切分散所需要的。

如图 3-5 所示叶轮结构三维示意图。(a)直叶片式:适用于各种粘度的物料,一般 的物料都是适用的;(b)倾斜叶片式:适用于各种粘度的物料,工程人员可以根据物料 粘度不同设计满足不同粘度要求的叶片角度;(c)渐开线式:适用于中等粘度和高粘度 以下粘度的物料,工程人员应根据物料粘度设计不同的渐开线^{[43][44]}。



(a) 直叶片式叶轮转子



(b) 90°叶片式叶轮转子图 3-5 叶轮结构三维示意图



(c) 渐开线式叶轮转子

3.1.2 定转子结构的选择

定转子是超剪切分散设备的核心部件,因此不同结构形成的定转子对分散过程的流体流场、分散效果具有决定性的作用。因此,必须根据所处理物料的特性及工作条件选取相应的定、转子结构,以求达到要求的分散效果。

图 3-6 为转子结构的三维示意图,(a)圆孔型:适合粘度较低的物料的循环分散; (b)长孔型:适合于粘度为中高等级的物料的迅速分散;(c)开槽式长孔型:适合于 中等或偏高粘度的物料混合分散。



(a) 圆孔型转子

(b) 长孔型转子

(c) 开槽式长孔型转子

图 3-6 转子结构三维示意图

3.1.3 定转子间间隙的选择

要选择合理的定转子间的间隙,需要了解一下定转子间隙的确定原则,有必要对定 转子间剪切率进行适当的研究。

为了得到工作区的剪切率,我们可以参照数学理论的分析,根据 Navier-Stokes 方程, 得到在稳定情况下工作区任一点的剪切率 γ^{[42][43[44][45]}:

$$\gamma = \frac{dv_{\theta}}{dr} = \frac{\omega R_0^2}{R_0^2 - R_1^2} \left(1 - \frac{R_1^2}{r^2} \right)$$
(3-10)

式中, γ 为剪切率 (s⁻¹), ω 为转子角速度 (r/s), R_2 为转子内径 (m), R_0 为转子 外径 (m), R_1 为定子内径 (m),r为工作区任一点半径 ($R_0 \le r \le R_1$) (m)。

从式(3-10)中可知, γ只与定转子的结构参数和过程参数有关,而与其它因素无 关。当然这仅是一种数学上的理论模型,存在着不确切因素。

定转子之间的缝隙间形成高剪切区,可分解为径向剪切和轴向剪切两个部分。径向 平均剪切速率 // 可按式 (3-11) 进行计算:

$$\overline{\gamma_r} = \frac{4K^2 \omega \ln(1/K)}{(1-K^2)^2}$$
(3-11)

式中, γ ,为径向平均剪切速率(s⁻¹), *K*为转子外径与定子外径之比(即 R_0/R_3) 由于超剪切分散设备中定转子在运动过程中产生循环,引起物料的轴向流动,形成 了轴向平均剪切速率 γ_a ,即:

$$\overline{\gamma_a} = \frac{R_3 \Delta P}{\eta L} \left[\frac{1 - K}{\ln(1/K)} - \frac{1 + K + K^2}{3(1 + K)} \right]$$
(3-12)

式中: R_3 为定子外径(m), η 为浆料粘度(Pa·s), L为长度(浆料触及到的轴长)(m), ΔP 进出口压差 (Pa)。

不论流体的流动方向如何,总的平均剪切速率 γ_t 都是等于轴向平均剪切速率和径向 平均剪切速率两者之和,即 $\gamma_t = \gamma_r + \gamma_a$ 。一般情况下, $R_3 、 K 、 L 、 \omega 、 \eta$ 都是已知的 (或可假设的),唯有 ΔP (进出口压差)是未知量,但是 ΔP 与循环流动的流量相关联, 可以通过相关实验得到它们之间的关系式 $\Delta P \propto O$ 的比例系数。

对于流场中的剪切作用,总是希望剪切速率越大越好,因为这可以大大提高分散的 效果。从径向和轴向平均剪切速率计算公式可推出,轴向平均剪切速率与定子外径、进 出口压力差成正比,与浆料的粘度、转子长成反比,而与转子转速无关;径向平均剪切 速率与转子转速、外径与定子外径之比成正比。当定转子之间的间隙非常小时,若假定 此时的 *K 值*趋向 1 的时候,对式(3-11)和式(3-12)分别求 *K*→1 时的极限,那么可 以得到式(3-13)和式(3-14)。

$$\gamma_r \to \infty$$
 (3-13)
 $\overline{\gamma_a} = \frac{R_3 \Delta P}{m_L}$

从这两个表达式可以看出,两刀刃之间的间隙(也就是指定转子之间的间隙)应尽可能小,以便有利于增大剪切速率,特别是径向剪切平均速率。

定转子之间的间隙大小在很大程度上影响了浆料的液力剪切和碰撞作用,在转速一 定的条件下,定转子之间的间隙越小,剪切碰撞作用越大。因此,从提高剪切分散效果 出发,定转子之间的间隙无疑应取较小值,从理论角度来讲,间隙越小越好。但是,在 现实工程设计中,间隙的减小必将减少流体体积流量。再一个原因,就是从加工制造的 成本方面来说,定转子之间的间隙过小,制造加工就要求有很高的尺寸和形位公差精度, 否则在设备运转过程中会产生碰撞,增加了加工的精度也就增加了加工难度和成本。

3.1.4 开槽率与开槽宽度的选择

定转子的开槽率与开槽宽度不仅对整个设备的生产能力具有大大的影响,而且对流体的流场分布、分散中的剪切与碰撞作用及能耗都有重要的影响。开槽率越小,流体射入速度越大,剪切碰撞效果越好;开槽宽度越窄,物料完全处于边界层内,而受到强烈的液力剪切。综合来说,当开槽率一定的时候,槽的个数越多,槽宽就越小,液力剪切和碰撞作用就会越强。

因此,开槽率与开槽宽度对浆料分散所需要的湍流剪切效应和碰撞效应影响很大,

是非常重要的结构参数。

3.2 超剪切分散设备的关键操作参数

超剪切分散设备的操作参数主要有转子转速、分散时间、分散温度等;原料参数主要有浆料种类(固液、液液)、浆料粘度等;下面将对超剪切分散设备的关键操作参数 主要有转子转速、分散时间、浆料的进口压力以及工作温度逐一加以讨论。

3.2.1 转子转速的选择

转子转速是超剪切分散设备的关键操作参数之一。一个方面,为了要形成强烈的流 场流动,转子转速越大越好,就像国外有关专家所说,转子转速的提高是决定分散效果 的后盾。另一方面,对于同一驱动轴来说,转子转速的提高是以消耗功率为前提的,考 虑到分散效果有一个衡量指标,所以在选择最佳转子转速时必须以分散效果这个指标为 前提,而不要盲目的提高转子转速,而不考虑功率的消耗与浪费。

3.2.2 分散时间的选择

分散时间的长短是衡量分散效果与分散效率的重要因素之一。随着分散时间的延 长,物料分散后的粒度和均一性将会大大提高;但是在相同设备条件下,在对浆料的混 合分散在状态稳定后,可以把分散时间看作循环操作的尺度且有一个相对的上限,所以 分散时间的选择对分散效果和功率消耗都会产生较大影响。只要达到生产工艺的要求, 必要在尽量短的时间内把浆料分散均匀。

3.2.3 浆料的进口压力

从叶轮的结构设计的分析中,可知转子叶轮本身具有一定得泵送能力,只要叶轮速 度足够高,那么超剪切分散设备的进口泵送能力就越高。但是对于许多的粘度较高的物 料,浆料在进入到工作腔时,应该具备一定的压力,以便提高叶端料液的压力和速度, 因为这样有助于浆料分散。从理论上来讲,进口压力不仅仅影响工作腔内的空穴效应, 而且对于不同的物料,很难说明空穴效应在其中究竟有多大的作用,所以在理论上往往 很难确定这一压力最佳的取值范围,通常情况下我们可以通过用实验的方法来测定。

3.2.4 物料的分散温度

锂离子电池浆料的分散过程,需要控制好浆料的分散温度,而大多数的研究表明, 设备内的分散温度对其分散效果具有较大的影响,例如对于特定的物料,有一个最佳的 分散温度,在进行操作前,往往需要对料液作预先加热的处理。理论上,料液的流变特 性与温度有着十分密切的关系,液体的粘度随温度的增加而下降,且一般规律是,粘度 越高,随温度而变化的值就越大,温度越高,料液的粘度下降,更容易产生湍流,湍流 的产生有利于料液的剪切与碰撞作用。另外,韦伯准数不仅和剪切应力有关,还与界面 张力有关,界面张力越小,韦伯准数越大,固体颗粒越容易破裂,而对于特定物料,界 面张力也与浆料的温度有关,是温度的函数,呈负比例的关系。但另一方面,温度过高 会影响料液的物理和其他特性,因此在不影响浆料的其他特性的情况下,分散效果与物 料的温度呈正相关性。对于不同的分散设备、不同的物料有其特殊性,分散温度的取值, 通常情况下我们可以通过用实验的方法来测定。

因此,在设计与研制锂离子电池浆料高效超细分散装备时,必须考虑其关键结构参数和操作参数,只有这样才能对整个分散系统有较清楚地认识,指导我们的研究与设计, 为我们提供可靠的理论依据。

3.3 锂离子电池浆料高效超细分散系统

经过上述对锂离子电池浆料分散机理及其关键结构与操作参数的分析,本文把超剪 切分散技术应用于锂离子电池浆料的混合分散过程中,设计了一套如图 3-7 所示的锂离 子电池浆料真空快速超细分散系统。该系统主要由超剪切分散设备、双行星分散设备、 隔膜泵、储料装置、真空处理装置、在线冷却装置和自动控制装置组成,其核心设备是 由江南大学装备技术研究中心自行研制开发的超剪切分散设备。



1超剪切分散设备 2 双行星分散设备 3 隔膜泵 4 储料罐 5 自动控制装置 6 真空处理装置 7 在线冷却装置 图 3-7 锂离子电池浆料真空快速超细分散系统

第四章 超剪切分散流场的数值模拟

4.1 FLUENT 湍流模型选择

4.1.1 FLUENT 简介^[37]

FLUENT 是由美国 FLUENT 公司与 1983 年推出的 CFD 软件,它是继 PHOENICS 软件之后的第二个投放市场的基于有限体积法的软件。FLUENT 是目前功能最全面、适用性最广、国内使用最广泛的 CFD 软件之一。

FLUENT 提供了非常灵活的网格特性, 让用户可以使用非结构网格,包括三角形、 四边形、四面体、六面体、金字塔形网格来解决具有复杂外形的流动,甚至可以使用混 合型非结构网格。它允许用户根据解的具体情况对网格进行细化/粗化。FLUENT 使用 GAMBIT 作为前处理软件,它可以读入多种 CAD 软件的三维几何模型和多种 CAE 软 件的网格模型。FLUENT 可用于二维平面、二维轴对称和三维流动分析,可完成多种参 考系下的流场模拟、定常与非定常流动分析、可压缩与可压缩流计算、层流与湍流模拟、 传热和热混合分析、化学组分混合和反应分析、多项流分析、固体与流体耦合传热分析、 多孔介质分析等。它的湍流模型包括 k – ε 模型、Reynolds 应力模型、LES 模型、标准 壁面函数、双层近壁模型等。

FLUENT 可以让用户定义多种边界条件,如流动入口及出口边界条件、壁面边界条件等,可采用多种局部的笛卡尔和圆柱坐标系的分量输入,所有边界条件均可随时间和空间的变化而变化,包括轴对称和周期变化等。FLUENT 提供的用户自定义子程序功能,可让用户自行设定连续性方程、动量方程、能量方程和组分输运方程的体积源项,自定义边界条件、初始条件、流体的物性、添加新的标量方程和多孔介质模型等。

FLUENT 是用 C 语言写的,可以实现动态内存分配及高效数据结构,具有很大的灵活性和很强的处理能力。此外,FLUENT 使用 Client/Server 结构,它允许同时在用户桌面工作站和强有力的服务器上分离地运行程序。FLUENT 可以在 Windows2000 及以上的操作系统下进行,支持并行处理。

4.1.2 湍流模型选择[38]

FLUENT 提供的湍流模型包括:单方程(Spalart-Allmaras)模型、双方程标准模型(标准 $k-\varepsilon$ 模型)、修正的 $k-\varepsilon$ 模型及雷诺应力模型和大涡模拟等。

自然界流动和工程装置中的大多数流动都是湍流流动,一般来说,湍流是普遍的, 而层流时个别的。模拟任何实际过程首先就遇到湍流问题,对湍流最根本的模拟方法是 在湍流尺度的网格尺寸内求解瞬态三维 Navier-Stokes(N-S)方程的全模拟,通过对连 续方程和 N-S 方程的联立求解,计算域各处的流动速度和压强信息,这无需引入任何模 型。然而这是目前计算机容量及速度的要求非常高,是一个难以解决的问题,另一种要 求稍低的办法就是亚网格尺度模拟,即大涡模拟(LES),这也是从 N-S 方程出发,其网 格尺寸比湍流尺寸大,可以模拟湍流发展过程的一些细节。虽然作了一些简化,但是工 作计算量仍然很大。目前工程上常用的模拟方法,仍然是以 Reynolds 时均方程为基础出 发的模拟方法——湍流模型,其基本观点是利用某些假设,将 Reynolds 时均方程或湍流

特征量的输运方程中高阶的未知关联性用低阶关联性或者时均量来表达,从而达到简化 使得 Reynolds 时均方程完全封闭。

湍流流动模拟很多,但大致可以归纳为以下三类:

第一类是湍流输运系数模型,是 Boussinesq 于 1877 年针对二维流动提出的。在各向同性的前提下,将速度买点的二阶关联量表示成平均速度梯度与湍流粘性系数的乘积。湍流模型或湍流封闭的任务就是给出计算湍流粘性系数 µ,的表达式或其输运方程的方法。根据建立模型所需要微分方程的数目,可以分为零方程模型,单方程模型和双方程模型。

第二类是抛弃了湍流输运系数的概念,直接建立湍流应力和其它二阶关联量的输运 方程。

第三类就是大涡模拟,前两类是以湍流的统计结果为基础,对所有涡旋进行统计平均。大涡模拟把湍流分成大尺度湍流和小尺度湍流,通过求解经过修正的三维 N-S 方程, 得到大涡旋的运动特性,而对小涡旋运动还是采用第一类或者第二类的模型。

实际求解中,湍流模型的选用需要根据具体的问题特点来决定。通常情况下,一般 原则是选择精度要高,应用相对简单,节省计算时间,同时也具有通用性。

4.2 FLUENT 求解步骤

4.2.1 制定分析方案

在使用 FLUENT 解决某一问题的时候,首先应针对所要求的物理问题,制定较详细的求解方案。制定求解方案需要考虑的因素包括以下内容。

(1)定义 CFD 模型目标:清楚的认识到从 CFD 的模拟分析中获得什么样的结果,怎 么样使用这些结果。

(2)选择计算模型:在这里要考虑怎样对物理系统进行抽象概括,计算域包括那些区域,计算模型应尽量在不影响模拟结果的情况下进行必要的简化,在模型计算域的边界 上使用什么样的边界条件,模型按二维还是三维构造,什么样的拓扑结构最适合该问题。

(3)选择物理模型:考虑该流动是无粘,层流,还是湍流,流动是稳态还是非稳态, 热交换重要与否,流体是用可压还是不可压方式来处理,是否是多项流动,是否需要应 用其他物理模型。

(4)决定求解过程:在这个环节要确定该问题是否可以利用求解器现有的公式和算法 直接求解,是否需要增加其他的参数(如构造新的源项),是否有更好的求解方式可以使 求解过程更加快速的收敛。

一旦考虑好上述各问题后,就可以开始进行 CFD 建模和求解。

4.2.2 确定求解步骤

当制定好了以上的求解方案以后,便可以按下列过程开展流动模拟了。

(1) 创建几何模型和网格模型。

(2) 启动 FLUENT 求解器。

(3) 导入网格模型。

- (4) 检查网格模型是否存在问题。
- (5) 选择求解器及运行环境。
- (6) 决定计算模型。
- (7) 设置材料特性。
- (8) 设置边界条件。
- (9) 调整用于控制求解的有关参数。
- (10)初始化流场。
- (11)开始求解。
- (12)显示计算结果。
- (13)保存计算结果。

注意,FLUENT 求解器分为单精度和双精度两大类,单精度求解器速度快,占用内存小,可以根据计算的需要进行选择,一般选择单精度求解器就可以满足要求。

4.3 超剪切分散流场几何模型构建

4.3.1 基本假设

用 FLUENT 描述任何流场问题的时候,国内外的学者无一例外的都要对模型进行简 化,这是因为两相流或者多相流动问题都因受到两相物性、操作条件、过程环境等的微 弱影响而大不相同,不同的流型有不同的流动规律,一般同一种流型下得到的流动规律 不能够随意推广到别的流型^[39],可见两相流的运动规律十分的复杂。锂离子电池浆料以 负极浆料为模拟对象,在本章中所提的锂离子电池浆料均指锂离子电池负极浆料。本文 的研究基于以下形式的假设:

- (1) 锂离子电池浆料是由石墨粉、NMP、导电剂和粘结剂组成的混合物,本研究中简化 了导电剂和粘结剂对石墨粉和 NMP 之间的耦合作用以及石墨粉颗粒之间的耦合作 用;
- (2) 流体相(NMP)为不可压缩流体,固体相(石墨粉)也为连续介质,且每相的物理特 性均为常数;
- (3)颗粒相为球形、粒径均匀的石墨粉颗粒,不考虑相变;
- (4) 假定流动为定常,即采用多重参考坐标系法(MRF),分别建立同转子同步旋转的动 坐标系和固定在定子上的不动坐标系,流动控制方程在转子和定子区域分别进行计 算,在两个区域的交界面上则通过将速度换算成绝对速度的形式进行流场信息交换。
- (5) 不考虑分散过程中的温度与能量问题。
- 4.3.2 锂离子电池浆料两相流动的数学模型

计算流体力学的进展为深入了解多相流提供了基础。目前有两种数值计算的方法处 理多相流:欧拉法和拉格朗日法,在欧拉法中,不同的相被处理成相互贯穿的连续介质。 在 FLUENT 中有三种欧拉多相模型,分别为:流体体积模型(VOF Model),混合物模 型(Mixture Model),以及欧拉模型(Eulerian Model)。 VOF 模型适合于分层的自由表面流,而 Mixture 和 Eulerian 模型适合于两相混合或 分离,或者分散相的 volume fraction 超过 10%的情形。

Mixture模型和Eulerian模型的区别^[40]:

(1) 如果分散相有着宽广的分布, Mixture模型是最可取的。如果分散相只集中在 区域的一部分, 应当使用Eulerian模型。

(2)如果应用于系统的相间曳力规律是可利用的, Eulerian模型通常比Mixture模型能给出更精确的结果。如果相间的曳力规律不知道或者它们应用于你的系统是有疑问的, Mixture模型可能是更好的选择。

(3)如果想解一个需要计算付出较少的简单的问题,Mixture模型可能是更好的选择,因为它比Eulerian模型要少解一部分方程。如果精度比计算付出更重要,Eulerian模型是更好的选择。但是,复杂的Eulerian模型比Mixture模型的计算稳定性要差。

根据本课题中研究的问题, 锂离子电池浆料中固体的含量百分数远远大于 10%, 而 且其固体分散相有着广泛的分布, 所以在本研究中选用适用性好的 Mixture 模型, 结合 壁面函数方法和适用于旋转流动且精度较好的 RNG k- e 模型来模拟。

4.3.2.1 Mixture 模型的基本数学思想

由于锂离子电池浆料是一种不可压缩流体,所以其连续性方程为:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_m \vec{u}_{m,i}) = 0$$
(4-1)

这里的
$$\vec{u}_m$$
为质量平均速度: $\vec{u}_m = \frac{\sum_{k=1}^{n} \alpha_k \rho_k \vec{u}_k}{\rho_m}$, ρ_m 是混合密度, $\rho_m = \sum_{1}^{n} \alpha_k \rho_k$, 其中,

 a_k 时第 k 相的体积分数, i, j 表示平面坐标的两个方向。

动量方程可以通过对所有相各自的动量方程来获得,它可以表示为:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{m}u_{m,j} + \frac{\partial}{\partial x_{i}}\rho_{m}u_{m,j}u_{m,j} = -\frac{\partial p}{\partial x_{j}} + \frac{\partial}{\partial x_{i}}\mu_{m}(\frac{\partial u_{m,j}}{\partial x_{j}} + \frac{\partial u_{m,j}}{\partial x_{i}}) + \rho_{m}g_{i} + F_{j} + \frac{\partial}{\partial x_{i}}\sum_{k=1}^{n}\alpha_{k}\rho_{k}u_{Dk,i}u_{Dk,j}$$

$$(4-2)$$

这里的 n 时相数, F 时体积力, μ_m 为混合物的粘度, u_{Dk} 是第 k 相的漂移速度, 且 $\vec{u}_{Dk} = \vec{u}_k - \vec{u}_m$ 。

固相(Second-phase)相对于液相(primary-phase)的滑流速度为:

$$\vec{v}_{qp} = \vec{u}_p - \vec{u}_q \tag{4-3}$$

此时,漂移速度和滑流速度**v**_{ap}通过下式联系:

$$\vec{u}_{Dp} = \vec{v}_{qp} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i \rho_i}{\rho_m} \vec{v}_{qi}$$
(4-4)

假定相之间的局部平衡在短的空间长度标尺上达到,则有:

$$\vec{\mathbf{v}}_{qp} = \frac{(\rho_m - \rho_p)d_p^2}{18\mu_q f_{drag}} (\vec{\mathbf{g}} - \frac{\partial \vec{\mathbf{u}}_m}{\partial t})$$
(4-5)

式中 d_p 为第二相颗粒直径, f_{drag} 为曳力经验函数,这里取自 Schiller 和 Naumann 的成果:

$$f_{drag} = \begin{cases} 1 + 0.15 R e^{0.687} (Re \le 1000) \\ 0.0183 R e(Re > 1000) \end{cases}$$
(4-6)

有连续性方程得出固相的体积分数方程为:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_{p}\rho_{p}) + \frac{\partial}{\partial x_{i}}(\alpha_{p}\rho_{p}u_{m,i}) = -\frac{\partial}{\partial x_{i}}(\alpha_{p}\rho_{p}u_{Dp,i})$$
(4-7)

4.3.2.2 Euler 坐标系湍流基本方程组

本文采用 Euler 法进行湍流模拟,采用基于 Reynolds 时均方程及关联量输运方程的 统观模拟方法,使用布辛涅斯克(Boussinesq)的涡黏性模型来使方程组封闭^[41]。表 4-1 反 映了各种湍流模型的各自优缺点,根据课题中问题的一些特点,本文采用适用性好的 RNG *k- ε* 模型。

湍流模型	优点	缺点	
Spalart-Allmaras	经济,对不复杂的流型适用		
	放体 放注但利从国际人口	对带有高压强梯度、强流线曲率	
Standard $k - \varepsilon$	稳健、 经价付到结木牧合理	或环流的复杂流型的预测效果一般	
DVC h	适用于射流碰撞、分散流、旋	受各向同性涡粘假设的限制	
$\mathbf{K}\mathbf{NG}\mathbf{K}-\mathbf{\mathcal{E}}$	流等		
	适用性与 RNGK-E模型相当,解	ed Louis and marked and the	
Realizable $\kappa - \varepsilon$	决不规则圆形喷射	父 谷间间性两柏假 议 时限制	
RSM	从物理上讲是最完善的模型	需要更高的CPU容量	

表 4-1 各湍流模型的特点比较

在 Euler 法描述的湍流流场中,单位控制体积内单位质量的特性量 $^{\varphi}$ 的瞬时输运公式 用 Einstein 求和记号表示如下:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi) + \frac{\partial}{\partial x_{j}}(\rho u_{j}\varphi) = \frac{\partial}{\partial x_{j}}\left[\frac{\mu}{\sigma_{\varphi}}\frac{\partial\varphi}{\partial x_{j}}\right] + S_{\varphi}$$
(4-8)

不考虑温度的影响,所以忽略流体的能量方程,则对于质量,动量方程有:特性量 φ

分别为
$$\varphi = 1$$
, u_i : 源项 S_{φ} 分别为 $S_{\varphi} = 0$, $-\frac{\partial p}{\partial x_i} + \rho g_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right]$:

在(4-8)式中, u_i , u_j 在二维模拟中分别代表2个坐标方向, x_i , x_i (i, j=1,2)

忽略流体相的密度脉动量,对(4-8)式进行 Reynolds 时间平均后,得到如下形式的湍流流动的 Reynolds 时均方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\overline{\varphi}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho\overline{u_j\varphi}) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\frac{\mu}{\sigma_{\varphi}}\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial x_j}\right] - \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho\overline{u_j\varphi}) + S_{\varphi}$$
(4-9)

在(4-9)式中, φ 代表各变量的时均值。但是该方程是未封闭的,含有表示湍流脉动 引起的质量、动量的输运关联项 $\rho u_j \varphi$,即 Reynolds 应力 $\rho u_i u_j$,这些量有待于在 *RNG* $k-\varepsilon$ 的模型使之封闭。

为了要使得方程组封闭,我们采用 Boussinesq 提出的涡黏假设,引入湍动黏度 (turbulent viscosity)和涡黏系数(eddy viscosity),把湍流应力表示成湍动黏度的函数,所 以有:

$$-\rho \overline{u_i u_j} = \mu_i \overline{D_{ji}} - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}$$
(4-10)

在(4-10)式中: μ_i 为湍动黏度; $\overline{D_{ji}} = \left(\frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j}\right)$; δ_{ij} 为"Kronecker Delta"符号, 且

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1(i=j) \\ 0(i\neq j); & k \; \text{为湍动能}, \quad k = \overline{\frac{u_i u_j}{2}} = \frac{1}{2} \left(\overline{u_1} + \overline{u_2} + \overline{u_3} \right). \end{cases}$$

此时主要的任务便是建立湍动黏度 μ, 、湍动能 k 的微分方程式, 从而使方程组封闭, 本文选用基于重整化群的 RNG κ - ε 模型, 它考虑了湍流漩涡, 提高了计算精度并可以 正确处理近壁区域, 适用于 Mixture 模型, 它的湍动能 k 和湍动能耗散率 ε 的输运方程 表达式如下:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_m u_{m,i} k) = \frac{\partial}{\partial x_i}[(\alpha_k \mu_m \frac{\partial k}{\partial x_i})] + \mu_i S^2 - \rho_m \varepsilon$$
(4-11)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_m u_{m,i}\varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i}[(\alpha_{\varepsilon}\mu_m\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_i})] + C_{1\varepsilon}\frac{\varepsilon}{k}\mu_i S^2 - C_{2\varepsilon}\rho_m\frac{\varepsilon^2}{k} - R \quad (4-12)$$

其中, $\alpha_k 和 \alpha_{\varepsilon}$ 是普朗特(Prandtl)常数, 当处于完全湍流状态时, $\alpha_k = \alpha_s \approx 1.393$, $C_{1s} = 1.42$, $C_{2s} = 1.68$, S为应力张量系数,且

$$S = \sqrt{2S_{ij}S_{ij}}, \quad S_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$$
(4-13)

$$R = \frac{C_{\mu}\rho_{m}\eta^{3}(1-\eta/\eta_{0})}{1+\zeta\eta^{3}} \cdot \frac{\varepsilon^{2}}{k}$$
(4-14)

上式中, $\eta = S \cdot k/\varepsilon$, $\eta_0 \approx 4.38$, $\zeta = 0.012$, $C_{\mu} = 0.085$.

4.3.2.3 壁面函数

前面的 RNG k- ε 模型只适用于高雷诺数的充分发展的湍流才有效,对于壁面区域的 流动,湍流尺度小,雷诺数较低,粘性影响显著。这样壁面显著影响的区域叫作壁区, 其厚度约为边界层厚度的 15%~20%左右。另一方面,在边界层外侧区域,壁面被内层 隔开,间接受到应力的影响。另外,惯性力对流体运动起支配作用,这种区域叫作外层。

对于内层,进行相关量的相关解析,可以得到如下关系:

$$u^{+} = f_{1}(y^{+}) \tag{4-15}$$

$$(u - \overline{u})/u_r = f_2(y/\delta) \tag{4-16}$$

上面两式中,式(4-15)称为壁面定律,式(4-16)称为速度亏损定律^[42],式(4-15)中: $u^{+} = \overline{u}/u_{r}$; $y^{+} = u_{r}y/v$; $u_{r} = \sqrt{\tau_{w}/\rho}$; u 为流体的主流速度; y 是离壁面的距离; δ 是 边界层厚度; τ_{w} 是壁面剪切应力。

我们可以近似的假设摩擦系数是由雷诺数决定的,对上式进行推导,可得出下面两 式:

$$u^{+} = (1/\kappa)\ln(y^{+}) + C \tag{4-17}$$

$$(u-\overline{u})/u_r = -(1/\kappa)\ln(y/\delta) + C_1 \tag{4-18}$$

对于壁面极近区域,随着湍流的衰减,剪切应力由分子粘性应力承担。即当y < 0时, 将 $\tau_w = \mu(d\bar{u}/dy)$ 进行积分,得到速度沿壁面法线方向呈线性分布的关系式,即:

$$u^{+} = y^{+} \tag{4-19}$$

上面的壁面定律和速度亏损定律在宽广的雷诺数范围内都可以成立^[43],式(4-17)在 0≤y⁺≤5范围内成立,此区域叫作粘性底层。式(4-19)在60≤y⁺≤300范围内成立,叫 作对数区域,在这两区域之间有一过渡层(缓和层或转捩层)可以不考虑。式中常数 k 称 为冯·卡门常数,在湍流边界层中, k=0.40~0.41, C=4.9~5.1。

4.3.3 三维物理模型及边界条件的设置

4.3.3.1 三维模型的建立

在使用商用 CFD 软件的工作中,大约有 80%的时间是花费在网格划分上的,可以 说网格划分能力的高低是决定工作效率的主要因素之一。研究对象的几何模型建立是任 何 CFD 求解的前提条件,一个完整的几何模型建立过程包括:点、线、面、体几何模 型建立;划分流域;定义边界条件;划分网格;网格质量检验和网格输出保存。 FLUENT 划分网格的途径有两种: 一种是用 FLUENT 提供的专用网格软件 GAMBIT 进行网格划分, 另一种则是由其他的 CAD 软件完成造型工作, 再导入 GAMBIT 中生成 网格。由于在 CFD 求解时采用的是 FLUENT 求解器, 它必须要借助于 GAMBIT、TGrid 或其他 CAD 软件生成网格模型。FLUENT 求解器一般使用 GAMBIT 作为前处理模块软件,本次研究亦采用 GAMBIT 作为前处理, 即几何模型构建工具。GAMBIT 是专用前 处理软件包, 用来为 CFD 模拟生成网格模型。GAMBIT 的主要功能包括三个方面: 构 造几何模型, 划分网格和指定边界条件。

虽然 GAMBIT 提供了几何建模功能,只要模型不太复杂,一般都是可以直接进行几何建模的。但是对于非常复杂的几何模型的建模问题,特别是三维建模问题,GAMBIT 就会并不是很有效。当遇到这种情况的时候就需要借助专用 CAD 软件如 Pro-Engineer、Solidworks 等来完成几何建模。GAMBIT 可以导入 CAD 软件或前处理软件生成的几何模型,能够导入的几何模型文件的类型有很多种,例如包括 ACIS、PARASOLID、IGES 和 STEP 等格式。

本课题中,模型是在三维 CAD 软件 Pro-Engineer 建模的基础上,将文件存为 STEP 格式,再导入 GAMBIT 处理模块,进行进一步的处理。模拟的物理模型为无锡轻大装 备有限公司自行研制开发的超剪切分散设备,其关键结构参数如表 4-2 所示,处理量为 Q 吨/小时。

叶轮直径	叶轮高度	转子内径	转子外径	定子内径	定子外径	定转齿间隙
60	20	76	116	62	130	1

表 4-2 超剪切分散设备关键结构参数(单位/mm)

选定物料的物理参数,石墨碳粉的密度和动力粘度为: ρ_{g} =2260kg/m³、 μ_{g} =0.00525PaLs,

其平均粒径为 20 μm; NMP 的物性参数为: ρ,=1030kg/m³、μ,=0.0017Pals, 如表 4-3 所示:

物料	物料密度/kg/m ³	动力粘度µ/Pa·S	入口体积/%	粒度/mm
石墨粉	2260	0.00525	60	2.0×10 ⁻²
NMP	1030	0.0017	40	

表 4-3 锂离子电池浆料的特性参数

在模拟的过程中,模拟计算选取整个定转子系统包括定转子区域、叶轮区域、转子 至外壳的流动空间作为计算区域,使用前处理程序 GAMBIT,利用布尔差运算将整个区 域分成 3 块,再对计算区域进行合并、划分网格,选用三角形网格单元,处理起来方便 简单。

整个计算模型网格如图 4-1 所示,其中图 4-2 为四分之一网格示意图,图 4-3 为交 界面处网格划分的局部放大图。



图 4-1 整个计算模型网格示意图 图 4-2 四分之一网格示意图 图 4-3 交界面处网格划分 4.3.3.2 边界条件及相关参数设置 1. 定义边界条件

(1)进口边界条件 选取速度进口边界条件(Velocity-inlet);

(2) 出口边界条件 选取出流边界条件(Outflow);

(3) 壁面条件 流动边界采用 FLUENT 默认的无滑移固壁条件;

(4) 内部边界条件 选取壁面条件,在 FLUENT 中改为内部边界条件;

(5) 周期性边界条件 选取旋转式周期性边界条件。

2. 湍流参数的计算

湍流参数需要按照一定的经验公式计算才能给出合理的初始边界值。FLUENT 湍流参数组合项有(任选一项): 湍动能 k 和湍动能耗散率 ε (K and Epsilon), 湍动能 k 和比耗散率 ω (K and Omega), Reynolds 应力分量 $\overline{u_i u_j}$ (Reynolds-Stress Components), 修正的

湍流粘度 ν (Modified Turbulent Viscosity),湍流强度 *I* 和湍流长度尺度 *l*(Intensity and Length Scale),湍流强度 *I* 和湍动粘度比 $\mu_l \mu$ (Intensity and Viscosity Ratio),湍流强度 *I* 和水利直径 D_H(Intensity and Hydraulic Diameter),湍动粘度比 $\mu_l \mu$ (Turbulent Viscosity Ratio)。

湍流强度 / 按下式计算:

$$I = u'/\overline{u} = 0.16(\operatorname{Re}_{D_u})^{-1/8}$$
(4-20)

其中, u'和 u 分别为湍流脉动速度与平均速度, Re_{DH}为按水利直径 D_H计算得到的 Reynolds 数。对于圆管,水力直径 D_H等于圆管直径。湍流长度尺度 I 按下式计算:

l = 0.07*L* (4-21) 此处的 *L* 为关联尺寸。对于充分发展的湍流,可取 *L* 等于水利直径。

湍动能 k 按下式计算: $k = 3(u D^2/2$

如果已知湍流长度尺度 l,则湍动耗散率 ε 按下式计算:

$$\varepsilon = C_{\mu}^{3/4} k^{3/2} / l \tag{4-23}$$

(4-22)

其中, Cµ取 0.09。

3. 坐标系的选用

超剪切分散设备内的混合分散流场的模拟,主要包括旋转的转子,静止的定子,这 样计算区域存在着相对的运动。对于转子与定子相互作用问题,FLUENT 中提供了多重 参考系(MRF)模型^[44]、混合面模型和滑动网格模型来计算这类问题。本文模拟过程中, 定子与转子之间的耦合关系采用多重参考系模型(MRF),这个模型所占用的计算机资 源比较少,计算时间相对较短。MRF 的使用步骤是:首先把定转子区域分别在建模的 时候区分开来,应用动静坐标系分区方法,将整个流场划分为两个流体区域,转子区域 和其它区域。定义转子区域为旋转区域,采用旋转坐标系,流体给定相应的旋转速度; 其余区域为静止区域,采用静止坐标系,给定静止区域的所有速度为零。两个区域的流 场在各自的坐标系下分别进行计算,然后应用 FLUENT 内的坐标系转换的方法进行流 场耦合,这样就得到了定转子内混合分散流场的模拟。

4. 设置离散格式

对于控制方程中的扩散项一般采用中心差分格式离散,而对流项可采用多种不同的 格式进行离散。FLUENT 允许用户为对流项选择不同的离散格式(粘性项总是自动使用 二阶精度的离散格式)。默认情况下,当使用耦合式求解器时,流动方程使用二阶精度 格式、其他方程使用一阶精度格式进行离散。

当流动与网格对齐时,如使用四边形或六面体网格模拟层流流动,使用一阶精度离 散格式是可以接受的。但当流动斜穿网格时,一阶精度格式将产生明显的离散误差(数 值扩散)。因此,对于 2D 三角形及 3D 四面体网格,应考虑使用二阶精度格式,特别是 对复杂流动更是如此。对于转动及有旋转的计算,在使用四边形及六面体网格格式,具 有三阶精度的 QUICK 格式可能产生比二阶精度更好的结果。乘方格式一般产生与一阶 精度格式相同精度的结果。中心差分格式一般只用于大涡模拟模型,而且要求网格很细 的情况。离散格式的控制方程求解中涉及到欠松弛因子,欠松弛因子是分离式求解器所 使用的一个加速收敛的参数,用于控制每个迭代步内所计算的场变量更新,本文接受默 认的欠松弛因子。

总之,本文 FLUENT 中求解器的设置如下:对于不可压流体介质,采用分离求解 格式全隐式求解模型;速度和压力的求解算法采用 SIMPLE 算法,各求解控制方程的离 散格式采用二阶迎风格式;湍流模型使用 RNG *k-e* 模型结合标准面法或非平衡面法;以 速度进口为进口条件,以自然出流为出口条件,进口速度根据实际设备的操作参数和处 理量来估算,其中湍流参数可以由式(4-20)到(4-23)计算得到的。

4.3.3.3 计算结果检验

残差是模型中每个单元的各个面上的通量之和,当收敛后,理论上当单元体内没有 源相时各个面流入的通量也就是对物理量的输运之和应该为零。最大残差或者 RSM 残 差反映流场与所要模拟流场(指收敛后应该得到的流场,当然收敛后得到的流场与真实 流场之间还是存在一定的差距)的差距,残差应该是越小越好。

对于相关变量的残差可以指定相应的收敛判据, FLUENT 求解器的默认情况下各变量的残差收敛判定值为 10⁻³。有的 CFD 求解器的默认收敛判定值为 10⁻⁴, 例如 CFX。在

此,将各控制方程变量(连续方程 Continuity,输运方程 Velocity,湍动能方程 Kinetic and Epsilon)的迭代收敛标准定义为 10⁴。在图 4-4 中,经过几千次迭代后,显示了数值计算 过程的残差收敛情况,收敛效果较好。



4.3.4 模拟结果与分析

4.3.4.1 压力场分析

许多研究表明,超剪切分散设备具有一定得泵吸作用^[45],但是对于其内部压力的具体分布还不得而知。因为超剪切设备内部结构形式复杂多样,目前还没有成熟的理论对 其进行研究。通过数值模拟对其进行研究有助于了解其内部压力场分布。



(a) Z 截面上压力等值线图

(b) X 截面上压力等值线图

图 4-5 转速为 3000rpm 时工作腔体内压力等值线图 (pa)



44

图 4-5 为转子转速为 3000rpm 时,模拟得到的工作腔体内压力场分布等值线图。当 高速超剪切分散设备内的叶轮高速旋转时,在转子与叶轮区域将会形成很强的负压区 域。图 4-6 为叶轮与转子区域壁面上的压力等值线云图,更加清楚直观地显示了该负压 区域的存在。锂离子电池浆料在强大离心力场的作用下源源不断地被吸入,实现从中心 向四周扩散。在电池浆料的分散过程中,超剪切快速分散设备内产生的负压有助于物料 的吸入与输送,减少外界附加泵,从而可节省生产成本。

当改变转子转速时,工作腔内的压力场也发生相应的变化,图 4-7 为定转子间隙为 1mm,转子转速分别为 1000rpm、3000rpm、6000rpm、9000rpm 时工作腔内的压力分布。 当转子转速由 1000rpm 升高至 9000rpm 时,腔内产生的负压逐渐变大,使得物料能够更 容易从进口吸入。当转速 n=12000 r/min 时压力等值线云图,如图 4-8 所示,与图 4-5 相 比可以发现,进口与出口区域的静压有所增加,而叶轮区域的静压随转速迅速减小,其 负压越来越大,定转子间区域和叶轮区域的变化趋势相同。



⁽a) Z 截面上压力等值线图

(b) X 截面上压力等值线图

图 4-8 转速为 12000rpm 时工作腔体内压力等值线图 (pa)

在模拟过程中,通过改变转子转速可得到不同转速下的最小压力值,如图 4-9 为最 小压力随转速的变化曲线,瞬间的速度递增会造成突然的压降,当压力降低至工作温度 下流体的饱和蒸汽压时,液体就会开始"沸腾"汽化,从而在液体的内部产生出大量的 汽泡。而当流体的压力再一次得到升高的时候,汽泡又会因为受压而破灭,如此重复就 形成了所谓的"空穴"现象^[34],空穴现象就好像无数的微型炸弹,从而会在流体中产生 非常强烈的冲击波和射流作用使固相和液体微粒分散和破裂,有利于形成稳定的浆料。



图 4-9 不同转速下最小压力的变化图

4.3.4.2 速度场分析

图 4-10 为工作腔内速度等值线图,可以看出,电池浆料在强大离心力场的作用下 源源不断地被吸入,实现从中心向定转子区域四周扩散^[47]。速度的整体分布趋势为在转 子区域从里到外沿周向,速度呈现增加趋势,但是在最外层转子到腔体壁面处速度慢慢 减小,最终流向出口。



(a) Z 截面上速度等值线图



(b) X 截面上速度等值线图

图 4-10 工作腔体内速度等值线图 (m/s)

电池浆料在叶轮区域被吸入以后,在离心力的作用下向四周扩散。图 4-11(c)呈现了 叶片端面与内层定子之间的间隙区域的速度等值线图, 该区域首先出现了较大的速度梯 度,动能损失转化为较强大的摩擦剪切能等形式的能量,使物料在该处首先受到剪切作 用而初步混合分散。在内层转子与内层定子之间的齿隙区域的速度等值线图,图 4-11(b) 中,在此间隙区域出现了更大的速度梯度,而在外层转子与外层定子之间的间隙区域中 的速度等值线图如图 4-11(a)所示,可以发现在此区域的速度梯度为整个工作腔内的最大 值。窄小的齿隙区域内,巨大的速度梯度转化为剪切能,使物料受到强烈的剪切、摩擦、 撞击等综合作用而达到混合分散细化的目的。







(c) 叶片端面与定子间隙

图 4-12 为工作腔内流场的速度矢量图,从图 4-12 (a)的 Z 平面上的速度矢量图可 以发现在工作腔体与定转子之间的区域出现了速度较低的射流,并且产生了回流的现 象,这一点可以从图 4-12 (b) 的 X 平面上的速度矢量图得到验证。

电池浆料在离心力的作用下通过定转子的齿槽,在径向上产生了一定的速度梯度, 随后的定子齿槽区域内出现了回流漩涡现象,图 4-13 和图 4-14 所示,但是在转子的齿 隙区域内却没有出现回流,这是由于高速旋转产生的强大离心力使得物料迅速流出转子

齿隙。漩涡的产生加强了电池浆料中颗粒与颗粒、颗粒与壁面之间的碰撞摩擦,有利于 物料的进一步混合分散,这与 Fabien Barailler 等所描述的相符合^[48]。



(a) Z 平面上速度失量图



(b) X 平面上速度失量图

图 4-12 工作腔内速度矢量图 (m/s)

从图 4-13 和图 4-14 定子齿槽区域的速度矢量图可以看出,在此区域可以清晰地看 到冲击现象,并且当物料从转子流向定子齿槽时,流场发生变化,在定子齿槽内形成强 烈的再循环,每个定子槽内存在高速转动的漩涡,并且随着转子与定子位置的差异,漩 涡的流型也不同。一般在定子齿槽与转子重合时产生速度相对偏小的单漩涡如图 4-13, 而完全错开时单漩涡的速度增大,而在定子齿槽与转子边缘位置半错开状态则有速度偏 高的双漩涡流型产生。由此可以确定流场的分布与转子定子的相对位置有关[49]。



图 4-13 定子齿槽中单个漩涡速度矢量图 (m/s)

图 4-14 定子齿槽中双漩涡速度矢量图 (m/s)

随着转子的转速提高,定子齿槽内的流速也随之增加,在此区域的回流现象也得到 增强。图 4-15 所示为在不同转速下速度的变化特征图,可以发现,定转子间的速度较 大,而且是随着转速的增加,其速度也随之增加的。



图 4-15 不同转速下速度的变化特征

4.3.4.3 固相体积浓度分析

电池浆料进口处固相体积浓度为 60%, 在模拟转速为 3000rpm 时, 超剪切分散设备 工作腔内固相体积浓度等值线图, 如图 4-16 所示。可以看出超剪切分散设备内的固相 体积浓度分布整体上比较均匀, 在 54.7%~63.1%之间。叶轮区域固相体积浓度与进口处 基本相同为 60%左右, 浓度变化较小。而在定转子区域, 尤其是定转子齿间、定子齿槽 和转子齿槽间的固相体积浓度则变化较大, 这是因为在定转子区域内流道区域相对于叶 轮区域突然变化, 整体流通面积减小, 从而使物料进入该区域内后存在堆积引起固相浓 度体积浓度的变化; 另外定子齿槽间的流场中存在涡旋流动, 涡旋的产生也会使得固相 浓度体积浓度发生变化, 如图 4-17 为定转子齿槽内固相体积浓度等值线图的局部放大 图。





(a) Z 平面上固相体积浓度等值线图

(b) X 平面上固相体积浓度等值线图

图 4-16 工作腔内固相体积浓度等值线图



图 4-17 定转子齿槽内固相体积浓度等值线图

图 4-18 沿出口处轴线分布体积浓度分布变化图

图 4-18 所示,为固相体积浓度分布在出口中心线上的散点分布图,可以看出在出口区域体积浓度在 60%左右,证明了经过超剪切分散设备的剪切分散后,电池浆料的混合分散效果较好,出口浆料体积浓度基本均匀一致。

4.3.4.4 其他流场特性分析

CFD 模拟结果还能得到流场中其他一些流动特性的信息,例如剪切应变率、湍动能 耗散率等。图 4-19 为剪切应变率等值线图,图 4-21 所示为湍动能等值线图,图 4-23 为 湍动能耗散率等值线图。最大应变率与最大湍动能均出现在同一区域即外层定转子间隙 处。在定转子间隙区域中,流体处于湍流状态,消耗大部分湍流动能,加剧了颗粒之间 的碰撞破裂。在整个定转子区域内,由于强烈的剪切应力与湍流应力共同作用下,物料 能够快速混合分散均匀,达到微观上的混合分散效果。

随着转速的增加,剪切应变率最大值、湍动能最大值和湍动能耗散率最大值都显著 地有所提高,如图 4-20、图 4-22、图 4-24 所示。因此,转子转速的增加有利于其剪切 分散效果。



图 4-24 湍动能耗散率最大值随转速变化曲线

第五章 锂离子电池浆料分散实验研究

5.1 实验方案制定

5.1.1 实验目的

目前,国内外锂离子电池生产企业在锂离子电池的生产制造过程中,一般都是采用 传统的行星式分散设备来对锂离子电池浆料进行混合分散,但是这种传统的分散工艺, 越来越难于保证对粒径越来越细的锂离子电池浆料的在分散过程中的分散性和均匀性。 电池浆料中的颗粒状活性物质的分散性和均匀性直接影响到锂离子在电池两极间的运 动,因此在锂离子电池生产中各极片材料的浆料的混合分散至关重要,分散质量的好坏, 直接影响到后续电池生产的质量和产品性能。本文在充分的理论指导下,采用超剪切分 散技术对锂离子电池浆料进行超细分散。

本实验分为两个组成部分,分别是回归正交实验和对比性实验。

首先利用高速超剪切分散设备对石墨粉分散实验考察操作参数转速和分散时间两 个因素对浆料分散后粒径的影响,利用方差分析因素的影响主次,建立考察指标关于该 两因素的二次回归数学模型,预测高转速操作工况下,考察指标与各因素的变化趋势。 然后利用超剪切分散设备与传统的行星式混合分散设备进行对比性实验,考察在相同的 状况下,其分散效率与分散时间的变化。

5.1.2 实验材料与仪器

用到的主要实验仪器设备如下表 5-1 所示。

实验仪器	型号	产地
高速超剪切分散设备		无锡轻大食品装备有限公司
激光粒度测试仪	Mastersizer2000	英国 Malvern Corp
电子显微镜	Quanta 200	荷兰 FEI 公司
电子天平称	JY2002	上皿电子天平

表 5-1 实验仪器设备一览表

实验原料中最主要的是石墨粉,利用激光粒度仪对分散前石墨粉进行颗粒群粒度分 布的测试,粒径分布图如 5-1 所示。



其中 $d_{0.1}=7.3991\mu m$, $d_{0.5}=42.634\mu m$, $d_{0.9}=114.567\mu m$ 。

图 5-1 分散前石墨粉体粒度分布

下表 5-2 列出了主要的实验原料。

	2 头短州主要原杆
实验原料	原料产地
高纯石墨粉	青岛天盛石墨有限公司
NMP 溶液	无锡市东盛化工有限公司

江阴市正邦化学品有限公司

表 5-2 实验用主要原料

SBR 粘结剂

5.1.3 实验方法与步骤

将石墨粉与粘结剂总重量为 6kg,按照工业生产中的配制比例 95:5,进行初步的 预混合搅拌,然后称量 4kg 的 NMP 溶液作为溶剂,其中固体与液体的比例为 60:40。

实验材料称量完成后,先将 NMP 溶液加入到超剪切分散设备中,然后逐步添加固体粉体至设备的进料料斗处,直至把固体粉体全部添加完毕,从添加完毕之后开始计算分散时间。分别按照试验设计的安排进行多次的实验操作。

本实验主要考察在不同转速、不同分散时间的情况下,对其分散效果的影响。 5.2 回归正交实验

5.2.1 回归正交实验设计

本节实验主要考察因素有转速、分散时间和粒径,其中转速是指转子工作转速,时间是指悬浮液分散时间,粒径是指分散后悬浮液的粒径用 *d*_{0.5}表示。实验采用二因子二次回归正交设计的组合实验方案,如表 5-3 所示。

序号		因素(平均粒径	最小粒径		
			时间	d _{0.5} (μm)	d _{0.1} (μm)	
-	Speed (rpm)	Code x_i	Time (min)	Code x ₂	-	
1	6000	-1	5	-1	21.170	8.601
2	6000	-1	10	0	17.517	8.037
3	6000	-1	15	1	12.988	6.360
4	9000	0	5	-1	13.862	7.285
5	9000	0	10	0	12.494	6.568
6	9000	0	15	1	13.126	6.538
7	12000	1	5	-1	13.611	6.705
8	12000	1	10	0	11.852	6.203
9	12000	1	15	1	13.240	6.484
10	9000	0	10	0	12.949	6.838

表 5-3 石墨粉分散回归正交实验方案

表 5-3 中每个因素分两列,第一列为真实水平值,第二列为程序编码后的值。实验 涉及因素 x₁, x₂,二元二次回归模型为:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2$$
(5-1)

5.2.2 回归正交模型分析

表 5-4 给出了回归正交拟合后模型分析的数据结果。从模型总方差的分配大小可以 看出,线性项占有大部分的比例,其次是平方项。交叉项的方差比例虽然较少,但其 F 概率值为 0.1276,也具有一般的显著性。总体而言,模型 F 概率值远小于 0.1,说明该 三元二次回归正交模型在实验数据范围内可信,模型显著。

Reg	ression	DF	Type I Sum of Squares	R-Square	F Value	Approx Pr > F
Lin	ear	2	42.426384	0.5771	15.01	0.0138
Qua	dratic	2	10.177793	0.1385	3.60	0.1276
Cro	ssproduct	1	15.252930	0.2075	10.79	0.0304
Tota	al Model	5	67.857108	0.9231	9.60	0.0239

表 5-4 回归正交拟合模型分析数据

表5-5给出了回归正交拟合各参数的分析数据结果。表中的最后一列给出的是各个 参数编码后的估计值,表中的第三列给出的是各个参数解码后的估计值,第六列给出了 各个参数的F概率值。如果以小于0.1作为显著范围区间,则可以看到有一些参数的显著 性并不明显,也就是对模型的影响不大。又由于回归正交实验的设计使得数据具有整齐 可比,以及正交的特性,因此可以将不显著项去除,但是这并不影响回归模型的显著性。

Parameter	DF	Estimate	Standard Error	t Value	Pr > t	Parameter Estimate
						from Coded Data
Intercept	1	53.314833	7.740245	6.89	0.0023	12.780000
a_1	1	-0.005715	0.001615	-3.54	0.0240	-2.162000
a_2	1	-2.005683	0.724150	-2.77	0.0503	-1.548167
a_{1}^{2}	1	0.000000205	8.6484539E-8	2.37	0.0767	1.846000
a_1a_2	1	0.000130	0.000039632	3.28	0.0304	1.952750
a_2^2	1	0.026220	0.031134	0.84	0.4471	0.655500

表5-5 回归正交拟合参数分析数据

5.2.3 因素影响主次分析

表5-6 实验结果极差分析计算

•	-			
极差分析数据项	转速(rpm)	分散时间(min)		
	51.675	48.643		
K ₂	39.482	41.863		
K ₃	38.703	39.354		
极差	12.972	9.289		

对表 5-6 的正交实验结果的体积平均粒径进行极差分析,表中 K 为个因素的个水平 考察指标累加值数据,下标为水平序号。通过极差分析可得,在考察的两个因素中,转 速对体积平均粒径的影响最大。

从图 5-2 和图 5-3 中因素水平趋势变化反映正交表中的实验点的数值变化趋势,仍 可看出体积平均粒径随转速和搅拌时间增加而减少,但变化趋势不同,转速的影响更大。



图 5-2 速度因素水平趋势图

图 5-3 分散时间因素水平趋势图

5.2.4 回归正交实验总结

(1) 对比图 5-1, 从图 5-4 石墨粉锂离子电池浆料经过超剪切分散后粒度分布情况可 以看到, 经超剪切分散后其颗粒分布更加均匀一致, 其单峰具有窄而高的特点, *d*_{0.1}=6.568µm, *d*_{0.5}=12.494µm, *d*_{0.9}=22.324µm。与分散前相比较, 分散后的 *d*_{0.5} 明显减小, 证明了超剪切分散技术确实可以起到均匀分散的作用。



图 5-4 超剪切分散后石墨粉锂离子电池浆料粒度分布 n=9000rpm t=10min



图 5-5 不同分散时间的锂离子电池浆料粒径分布 n=6000rpm (1-5min; 2-10min; 3-15min)



图 5-6 不同分散时间的锂离子电池浆料粒径分布 t=5min(1-6000rpm; 2-9000rpm; 3-12000rpm)

图 5-5 为在 6000rpm 转速下不同分散时间的锂离子电池浆料平均粒径分布图,图 5-6 则表示在 10min 的分散时间下不同转速的锂离子电池浆料平均粒径分布图。

(2) 以剪切转速和剪切分散时间作为自变量,以剪切分散后的粒径为响应面分析实验结果。利用式 5-1,可得到实验范围内的所有实验点的分布状况,可得在二因素(转速和分散时间)下不同粒径指标的响应面图,并得到在实验范围内的各个数据点分布情况及可能存在的极值点。



图 5-9 转速和分散时间对平均粒径 dog影响的响应面

5.3 对比性实验

5.3.1 实验设备

QDGL 型超剪切快速分散设备:无锡轻大食品装备有限公司;双行星动力混合设备:广州红运 混合设备有限公司;Quanta200 电子摄像显微镜:FEI Company。

5.3.2 对比性实验步骤

石墨粉体与 NMP 溶剂的混合比例为 6: 4, 取石墨粉体 6 千克, NMP 溶剂 4 千克 进行预混合 20 分钟(手工搅拌), 再把预混合浆料添加到双行星动力混合设备进行混合分 散, 分散时间为 10 小时, 然后对物料取样进行电镜扫描, 观察结果。

取 6 千克的石墨粉体和 4 千克的 NMP 溶剂,进行预混合 20 分钟(手工搅拌),再把 预混合浆料添加到超剪切快速分散设备进行剪切分散,分散时间为 0.5 小时,然后对物 料取样进行电镜扫描,观察结果。

5.3.3 对比性实验总结

图 5-10(a)为锂离子电池负极浆料经双行星分散装置分散后的电镜图片,可以看出颗 粒形成了二级团聚体,分散不均匀,对浆料的混合分散达不到微观上的均匀分散,颗粒 易团聚。图 5-10(b)为经超剪切快速分散设备剪切分散后的电镜图片,浆料分散比较均匀, 颗粒没有形成二级团聚体,实验结果表明经超剪切分散后浆料达到了微观上的均匀分 散。

从效率上来看,双行星分散装置混合分散一批锂离子电池浆料需要 10 小时以上的 时间,而配备超剪切分散装置只需要 1 小时就能把一批锂离子电池浆料分散均匀,说明 超剪切分散装置可以在保证混合分散效果的前提下,大大缩短混合分散时间,提高生产 效率。



(a) 双行星分散装置分散后电镜图 (b) 超剪切分+ 图 5-10 锂离子电池负极浆料分散后电镜图



(b) 超剪切分散装置分散后电镜图 料分散后电镜图

5.4 锂离子电池浆料分散实验总结

通过回归正交实验和对比性实验这两个实验,其中回归正交实验是对转速和分散时 间这两个操作参数对分散效果的影响进行二因素三水平正交实验,对实验结果进行上述 的极差分析与回归分析,得出相关水平趋势图、回归方程与响应面图,可得到以下总结:

(1)随转速的提高和分散时间的增加, 锂离子电池浆料的体积平均粒径减小, 但随着转速和分散时间的进一步增大,体积平均粒径会有所增大,从响应面分析中可知。这是由于转速和分散时间的增加使得颗粒包括(液体颗粒和固体颗粒)之间的相撞概率增

大,从而颗粒的重新聚合使体积平均粒径增大。

(2)如果单用传统的双行星分散设备在锂离子电池浆料的混合分散过程中,其分散 效果与效率都较差。而把双行星分散设备作为宏观混合单元溶入到锂离子电池浆料快速 分散系统之中,把超剪切分散装置作为微观分散控制单元,这将会大大提高了锂离子电 池浆料的分散效率,每批200L电池浆料从原来单独使用双行星分散设备的10小时左右, 缩短到1小时以内完成混合分散任务,大大提高了效率,节约了电能,减少了设备的投 入。

第六章 总结与展望

6.1 总结

锂离子电池浆料的均匀分散对锂离子电池的性能具有重要的影响。本课题主要通过 采用超剪切技术对锂离子电池浆料进行快速分散,深入分析了超剪切分散设备的剪切分 散机理,得到提高分散效果的主要参数,并应用 FLUENT 软件对设备完整工作腔内的 三维流场进行分析研究,得出了其内部流场分布特性,并探讨了主要参数对流场及分散 效果的影响。最后通过实验加以验证超剪切技术可以有效地提高锂离子电池浆料的分散 效果与分散效率,为锂离子电池的工业生产提供了指导意义。

通过本课题超剪切技术对锂离子电池浆料的理论和实验研究,可以得到以下结论:

1、对锂离子电池浆料的剪切分散机理进行深入地分析,探讨了超剪切分散设备的 定转子间隙区层流剪切、湍流剪切作用及其他重要因素。从分析中可以得到,不管是层 流剪切还是湍流剪切,转子转速、定转子间隙是影响液力剪切的主要因素,转速越高, 间隙越小,剪切力越大。

2、采用流体力学商业软件 FLUENT 对剪切泵定转子内部流场进行模拟,利用 Pro/e 软件建立超剪切分散设备三维下的物理结构模型,确定物料的特性参数和定转子的结构 参数,并结合流体力学软件基本数学思想和 Mixture 模型基本思想,推导出 Euler 坐标 系下湍流流动基本方程组,壁面函数采用固定的壁面函数法,运用 FLUENT 软件来研 究锂离子电池浆料在其内部的流场特性,得到压力场、速度场、剪切应力场、固相体积 浓度场等情况,同时流场研究展示了实验手段所不能观察到的定转子内部流场流动情况 如漩涡、回流等,这对于进一步研究设计锂离子电池浆料高效超细分散装备有着重要的 理论指导作用。

3、通过正交实验方法,分析转速和分散时间这两个操作参数对锂离子电池浆料分 散效果的影响主次顺序,从而对操作参数进行优化,实验结果表明:转子转速、分散时 间对分散效果有很大的影响,而转速因素的影响要大于分散时间因素的影响,但是随着 转速的提高,颗粒的粒径在逐渐减小,而随着剪切时间的增长,颗粒的粒径逐渐减小, 但是由于团聚作用,粒径又逐渐增大。通过对比性实验的电子显微镜照片可以看出,采 用超剪切技术对锂离子电池浆料进行快速分散,不仅有利于电池浆料的混合分散效果, 而且可以大大缩短混合分散时间,提高生产效率。

6.2 展望

通过运用新兴科学——计算流体动力学数值模拟的方法,结合前人的研究成果,在 理论和实验两个方面都对超剪切分散设备的分散作用与机理给予了很好地解释,给出了 超剪切分散过程流场特性的详细信息并加以分析。对超剪切分散设备内的流场信息给出 可视化形式的说明,剖析指出了该技术设备中主要参数的影响,以及进一步发展的趋势, 提出了可供参考的设备优化方向,呈现了新的具有更广阔前景的研究手段和方法。锂离 子电池浆料分散技术为锂离子电池生产中较为重要的环节,采用超剪切技术对锂离子电

池浆料进行快速分散,对同行业科研、生产有指导意义,技术比较实用。为后续研究提供了参考,为该技术的发展进行了一定的开拓。

然而,在课题的进程中,由于受时间、经费及实验条件的限制,有许多工作仍需完善。例如:

超剪切分散过程流场的计算模拟没有考虑固体颗粒分散相对分散流场的影响。这主 要是由于分散流场中包括了复杂的流体动力学内容,以及颗粒之间的应变力的相互作 用,作用过程过于复杂,以现阶段的条件的数值模拟是不能够做到完全模拟整个过程的。 因此,本课题得到相应的流场特性信息,是在一定的模型简化的基础之上得到的结果。

但是实际的锂离子电池生产过程中,工况比本文所描述的要复杂得多,当考虑耦合 作用、系统的稳定性、定转子变形等问题时将更加复杂,这些工作都有待于进一步研究。

致谢

通过一年多坚持不懈的努力,我终于顺利地完成了硕士学位论文的撰写。在这两年 的研究生学习生涯中,我首先要衷心地感谢我尊敬的导师——张裕中教授。在张老师的 悉心指导和大力支持下才能顺利完成的,张老师在整个课题研究中给出了理论分析方面 的建设性意见,提供了众多软件和硬件方面的条件和帮助,论文从选题到开题,再到进 行系统的理论分析与实验设备的使用等,无不凝结着导师的心血。张老师渊博的知识、 严谨的治学态度和卓越的创新精神,将永远激励着我,在将来参加工作后都会铭记于心, 使我终生受益,在此我要向导师张裕中教授致以最崇高的敬意和表示最衷心的感谢!

我还要感谢周东、吴浩、王晓峰等师兄师姐们在计算流体动力学方面提供的技术指导,感谢好友王亚群在实验原理、实验仪器操作方面提供的技术指导,感谢我的师兄师 姐们、我的同窗好友袁炀、李璐、陈品磊同学给予我的支持和帮助以及我的师弟师妹们 (王春林、陈锡春、张茂龙、梁霈琴、李辉)给予的热情帮助。

最后,向一直关心和支持我的家人、朋友,表示最深深地谢意!

参考文献

参考文献

- [1] 胡绍杰, 徐保伯. 锂离子电池工业的发展与展望[J]. 电池, 2000, 30(4): 108-111
- [2] 陈立泉. 电动车锂离子电池的材料问题[J].中国工程科学,2002,4(11):32-36
- [3] 肖成伟. 动力蓄电池技术进展快速[J]. 车界论坛, 2008, 4:24
- [4] 胡信国 动力电池进展[J]. 电池工业, 2007,12(2): 113-118
- [5] 黄可龙,王兆翔,刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008: 26-33
- [6] 杨诗斌,徐凯,张志森. 高剪切及高压均质机研究及其在食品工业中的应用[J].粮油加工与食品机

械, 2005,(5):33-35.

- [7] 张裕中, 臧其梅. 食品加工技术装备[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [8] 计范. 欧洲搅拌机发展近况. 化工装备设计, 1987(3): 41-45
- [9] J.M.Ottino, The kinematics of mixing[M], Cambridge University Press, 1989.
- [10] Stephen J.Curran, Robert E.Hayes, Artin Afacan, and Michael C.Milliams (2000) . Experimental Mixing
- study of a Yield Stress Fluid in a Laminar Stirred Tank.[J]. Ind.Eng.Chem.Res., 39:195-202
- [11] P.H.Azoury, Engineering applications of unsteady fluid flow [M], Wiley, 1992
- [12] 崔政伟. 中小型豆乳加工设备的研制[J]. 包装与食品机械, 1997, 15(6): 9-11
- [13] 王凯, 冯连芳. 混合设备设计[M].机械工业出版社, 2000.7(20)
- [14] 厉海艳, 李全安, 文九巴,张清, 张荥渊. 动力电池的研究应用及发展趋势[J]. 2005. 26(6): 35-39
- [15] 赵东林. 国内外锂离子动力电池极片制造专用设备的新进展[J]. 2006. 65-69
- [16] 王凯, 虞军等编. 搅拌设备[M]. 化学工业出版社, 2003. 8(1)
- [17] 叶申柱,周东,张裕中. 应用超剪切技术提高水煤浆分散稳定性的数值模拟[J]. 煤炭学报, 2008, 33(4): 444-448
- [18] 吴宇平, 张汉平, 吴锋. 绿色电源材料[M]. 化学工业出版社, 2008. 7: 324
- [19] 郭炳坤, 徐徽, 王先友, 肖立新编著. 锂离子电池[M]. 中南大学出版社, 2002: 148-158
- [20] 李克文, 沈平平著. 原油与浆体流变学[M]. 石油工业出版社, 1994. 6: 49
- [21] 孟令杰,章名耀. 高浓度水煤浆流动的滑移现象及对其管内流动特性的影响[J].热能动力工程, 1996, 3(2):85-88
- [22] Aurbach D. The Behavior of Lithium Electrode in Propylene carbon et el[J]. ElectrochemSoc, 992, 139(1): 339
- [23] 李凤生等. 超细粉体技术[M]. 北京:国防工业出版社,2000.7.
- [24] 郑水林. 超细粉碎[M]. 北京:中国建材工业出版社,1995.
- [25] 冯啦俊, 刘毅辉, 雷阿利. 纳米颗粒团聚的控制[J]. 微纳电子技术, 2003, 7(8): 536-539.
- [26] 任俊, 卢寿慈. 固体颗粒的分散[J]. 粉体技术, 1998,4(1): 26-28.
- [27] Robert J. McDonough. Mixing for the Process Industries[M]. New York: Van Nostrand Reinhold.

1992.

- [28] 胡长鹰. 高剪切均质机湍流均质机理研究[J]. 包装与食品机械, 2001, 19(4):11-14.
- [29] 徐凯 等. 基于剪切原理的湿法粉碎设备机理研究[J]. 轻工机械. 2003、3.
- [30] (英)N•哈恩贝等著. 工业中的混合过程[M]. 俞芷青等译. 中国石化出版社, 1991.
- [31] 赵学端, 廖其奠.粘性流体动力学[M].北京:机械工业出版社, 1981.
- [32] 胡长鹰.高剪切均质机理研究[J].化工装备技术, 1997.
- [33] 陈存武. 新型高剪切均质机的研制及试验研究[D]. [硕士学位论文].镇江: 江苏大学, 2004.
- [34] (苏)耶.伊.加尔林斯卡娅, 阿德.别祖傅夫合著. 超声波及其在食品工业中的应用. 轻工业部科学 研究设计院食品所译.轻工业出版社, 1960
- [35] (瑞典)斯蒂格.费尔伯格主编. 食品乳状液. 王果庭等译. 轻工业出版社, 1989, 10
- [36] 沈培玉.高剪切均质机机理与结构参数的研究[D].江南大学硕士论文, 2000, 1-4
- [37] 王福军. 计算流体动力学分析—CFD 软件原理与应用[M].北京:清华大学出版社, 2007
- [38] 张政,谢灼利.流体-固体两相流的数值模拟[J].化工学报,2001,1(1):1-9
- [39] 刘大有.两相流体动力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993
- [40] 徐会. 水力旋流器的多相流模拟及试验研究[D]: (硕士学位论文).辽宁: 辽宁科技大学, 2007.
- [41] Durst F, Milojevic D, Schonung B. Appl. Math Modelling[J].1984, 8(April): 101~105
- [42] Launder L E, Spalding D B. The numerical computation of turbulent flows[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1974(3):269-289

[43] Purtel, L.P. Klebanoff, P.S and Buckley, F.T.(1981). Turbulent boundary layer at low Reynolds number[M]. Phys.Fluids 24, 5, pp802-811

- [44] L Dong, S T Johansen, T A Engh. Flow induced by an impeller in an unbaffled Tank-II.Numerical modeling[J]. chem..Eng.Sic. 1994, 49: 3511-3518
- [45] 张红梅,李志鹏,高正明. 连续高速分散混合器流体流动的数值模拟[J].北京化工大学学报, 2005, 32(6): 5-8.
- [46] 柯乃普 R T, 戴利 J W, 哈密脱 F G. 空化与空蚀[M]. 北京: 水利出版社出版, 1981: 1-9.
- [47] Baldyga J, Orciuch W, Makkowski L, et al. Break up of nano-particle clusters in high-shear devices[J].Chemical Engineering and Processing,2007,46:851-861.
- [48] Fabien Barailler, Mourad Heniche, Philippe A.Tanguy. CFD analysis of a rotor-stator mixer with viscous fluids [J].chem.Eng.Sic 2006, 61:2888~2894.
- [49] 张华芹 董强 李志鹏 高正明 连续高速分散混合器内的流体力学性能-II 数值模拟[J]. 过程工程 学报, 2007, 7(6): 1063

附录 I 作者在攻读硕士学位期间发表的论文

[1] 曾程,张裕中,袁炀,李璐.采用超剪切技术对锂离子电池浆料进行快速分散的研究[J]. 电源技术,2009.

[2] 曾程,张裕中.基于剪切原理的高粘度浆料两相流数值模拟[J].轻工机械, 2009.10.

[3] 袁炀,张裕中,曾程,李璐. 高剪切搅拌罐内物料流场的可视化与结构改进[J]. 食品与 机械, 2009.3

[4] 李璐,张裕中,袁炀,曾程. 挤压法生产固体焦糖色素流场分析与研究[J]. 农业工程学报, 2009.