

110001



原创性声明

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，除了论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，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：章泽 日期：2010年5月28日

学位论文授权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：章泽 导师签名：周 日期：2010年5月28日

摘要

本实验以非磁性纳米 SiO_2 、 ZnO 和 TiO_2 为原料，首先考察他们在直径为 5 cm 的圆柱型有机玻璃流化床中的流化性能，发现在低气速下床层易形成活塞、沟流和大聚团，压降波动较大，增加气速，鼓泡加剧，床中出现分层和扬析现象，聚团尺寸大，分布较宽，固定床较高，床层膨胀较小，流化效果较差。磁场能的引入可以有效的消除节涌，减小聚团平均尺寸和整个床层的偏析，显著改善了纳米颗粒的流化质量。

实验同时考察了流化时间，表观气速，磁场强度和磁性粗颗粒添加量对聚团大小的影响。结果表明：给以纳米颗粒一定的流化时间可以得到更稳定的聚团，实验中 SiO_2 为 10 min， ZnO 和 TiO_2 为 5 min；较高的气速可以导致较小的聚团，本文中最佳气速为 0.1132 m/s；在磁性颗粒不凝聚的情况下，较大的磁场强度和磁性粗颗粒添加量可以减小流化聚团的尺寸。

根据纳米颗粒聚团在磁场流化床中碰撞能、有效磁场能、剪切能和黏性能的平衡分析，建立了估算聚团大小的能量平衡模型，据此模型计算了几种黏性颗粒在磁场流化床中形成的聚团大小，计算结果与床层流化后实测的聚团大小较接近。

通过对能量平衡模型的分析，得到了聚团或颗粒团聚与破碎的准则。并进一步分析了聚团团聚与破碎的可能性。在磁场流化床中，不同大小的聚团相互碰撞，是分离、破碎还是团聚，取决于黏性颗粒的物性（如颗粒密度、黏性、大小等）、操作条件（如表观气速），磁场强度和磁性颗粒添加量。实验与理论分析均表明，高表观气速，低颗粒黏性，大的磁场强度和磁性颗粒添加量对黏性颗粒聚团流态化比较有利。因此，对给定的黏性颗粒，应尽量选用较高的表观气速、以及在不发生磁性颗粒凝聚的情况下，选用较大的磁场强度和磁性颗粒添加量。

关键词 纳米颗粒，磁场流化床，聚团大小，磁场参数，能量模型

ABSTRACT

The fluidization behavior of non-magnetic SiO_2 , ZnO and TiO_2 nanoparticles in plexiglass column with the diameter of 5 cm is investigated. Plug and channeling in the traditional fluidized bed were observed in the lower superficial gas velocities. The pressure drop fluctuated extensively. Bubbling enlarged with increasing gas velocity. Defluidization, elutriation and large agglomerate appeared. The bed expansion ratio was small. So the fluidization performance of nanoparticles was poor in the traditional fluidized bed. Due to introduction of magnetic field energy, the slugging of bed was disappeared, the measured agglomerate size was decreased and fluidization quality was significantly improved.

At the same time the influence of parameters such as fluidization time, superficial gas velocity, magnetic intensity and adding amount of the coarse magnets on size of agglomerates was studied. The results showed that more stable agglomerates could be got through a certain fluidization time. The fluidization time of SiO_2 was 10 min, and ZnO and TiO_2 nanoparticles were both 5min in the experiment. Both the experimental and theoretical results showed that the higher gas velocity led to a smaller agglomerate size. If the coarse magnets do not happen condensing, larger magnetic intensity and adding amount of the coarse magnets may lead to a decreasing of the agglomerate size.

A mathematical model for the prediction of agglomerate sizes is established on the basis of energy balance of the agglomerate collision energy, magnetic field energy, energy generated by hydrodynamics shear and cohesive energy in MFB. The size of agglomerate of cohesive particles is calculated with this model. The equilibrium agglomerate sizes calculated by this model are in reasonable agreement with the experimental values.

Agglomerating and breaking criteria are obtained based on the analysis of the solution of the energy balance model. The experimental results and theoretical analysis show that higher superficial gas velocity, lower cohesion of particles, larger magnetic intensity and adding amount of the coarse magnets are advantageous to the agglomerate fluidization of

cohesive particles.

KEY WORDS: Nano-particles, Magnetically Fluidized Bed, agglomerate size, magnetic parameters, energy model

目 录

摘要	I
ABSTRACT	II
第一章 实验背景和文献综述	1
1.1 引言	1
1.2 纳米颗粒	2
1.2.1 纳米颗粒的定义及其应用	2
1.2.2 纳米颗粒的团聚原因	2
1.3 聚团大小的测量	3
1.4 磁场流态化	5
1.4.1 磁场流态化的发展历史	6
1.4.2 磁场对床层流态化行为的影响	7
1.5 磁场流态化的模型及应用研究	10
1.5.1 磁场强度与气泡大小模型的基本假设	10
1.5.2 气泡顶部针状结构的受力分析	10
1.5.3 磁场流化床的稳定性判据	11
1.5.4 强磁场下铁磁性物质发生凝聚的判定	12
1.5.5 磁场流态化的应用研究	13
1.6 聚团大小的预测模型	15
1.6.1 力平衡模型	15
1.6.2 能量平衡模型	17
1.6.3 半经验模型	17
1.7 选题的意义	18
第二章 实验体系	20
2.1 实验装置	20
2.2 实验物料	20
2.3 操作条件和实验方法	21
第三章 纳米颗粒聚团大小	23
3.1 纳米 SiO ₂ 的聚团大小变化	23
3.1.1 纳米 SiO ₂ 在传统流化床中的流化特征和聚团大小	23
3.1.2 纳米 SiO ₂ 在磁场流化床中的流化特征和聚团大小	23
3.2 纳米 ZnO 的聚团大小变化	26

3.2.1 纳米 ZnO 在传统流化床中的流化特征和聚团大小	26
3.2.2 纳米 ZnO 在磁场流化床中的流化特征和聚团大小	27
3.3 纳米 TiO ₂ 的聚团大小变化	29
3.3.1 纳米 TiO ₂ 在传统流化床中的流化特征和聚团大小	29
3.3.2 纳米 TiO ₂ 在磁场流化床中的流化特征和聚团大小	30
第四章 粘性颗粒磁场流化床中的能量平衡模型	33
4.1 模型的导出	33
4.1.1 碰撞能	33
4.1.2 磁场能	34
4.1.3 黏性能	36
4.1.4 流体剪切能	38
4.2 结果和讨论	39
4.2.1 能量方程的分析	39
4.2.2 三种颗粒聚团的实验值和估算值的比较	40
4.3 团聚与破碎原因分析	41
4.3.1 团聚原因分析	41
4.3.2 破碎原因分析	42
4.4 小结	44
第五章 结论	45
展望	47
符号说明	48
参考文献	51
致谢	60
攻读学位期间主要研究成果	61

第一章 实验背景和文献综述

1.1 引言

流态化技术可泛指为通过流体运动使固体颗粒悬浮并进行某种操作的过程^[1]。根据流体相的不同流态化可分为三种类型：气-固流态化、液-固流态化、气-液-固流态化。当流体对固体颗粒的曳力与固体颗粒自身重力相接近时，固体颗粒就处于悬浮状态并具有许多液体的性质，比如料面能像液面一样保持水平或波动、具有良好的流动性等。相对与固体颗粒不动的固定床而言，流化床具有较高的传热传质效果、能实现连续操作和反应以及大规模处理粉末材料等优点。随操作流体速度的不同，流化现象大体可分为五个阶段：起始流化床、散式流化床、鼓泡流化床、腾涌流化床、气力输送。由于多相流的复杂性以及对颗粒间微观作用机理认识的不足，难以精确区分不同的流化阶段，目前主要采用对流化床中气泡行为的研究以及床层压力波动信号分析的方法来确定。近年来对流态化的研究集中在新型反应器的开发设计和模型放大以及应用研究等方面，其中循环流化床、快速流化床、喷动床、外力场作用床等具有良好的工业应用前景。

流态化技术广泛应用与化工、石化、冶金、能源、材料、生化、环保、制药等领域中，典型操作过程及应用如表 1-1。

表 1-1 流态化典型操作过程及应用

操作过程	优点	典型应用举例
干燥、移热、吸附	处理量大，温度容易控制，能耗小，传热、传质速率高	酵母与 MBS 树脂干燥 ^[2] 、聚氯乙烯树脂干燥 ^[3] 、丁烯氧化脱氢移热 ^[4]
物料混合、包涂、造粒	操作较安全、混合均匀，可包涂外表复杂的物件	粉状油漆对金属制件的包涂 ^[5] ，粒状尿素表面硫磺的包覆 ^[6]
合成反应	催化剂容易实现再生，良好的流动性能和大热容量	邻苯二甲酸酐合成 ^[7] ，醋酸乙烯合成 ^[8] ，丁烯氧化制丁二烯 ^[9]
烃类加工	转化率高，催化剂活性高、选择性好、容易再生	催化裂化 ^[10] ，重油裂化 ^[11] ，费-托合成 ^[12]
矿石焙烧	处理量大，移热、输送方便，燃料燃烧较完全	铁矿的预还原 ^[13] ，氧化铝煅烧 ^[14]
煤的燃烧	热容量大，宜控温，传热系数高，低污染	循环流化床锅炉 ^[15]
微生物培养	温度容易控制，可连续生产	线状真菌的培养

由于对传统流化床以及 A、B 类颗粒流态化的认识已较为成熟，对流态化的研究重点已转到新型流化床反应器的设计开发与工业放大上。然而近年来各种纳

米材料的不断出现引起了多方变革,其巨大的比表面积以及各种特殊的物理和化学性能有很多潜在的应用价值,许多研究领域由此而产生了新的研究内容和方向,流态化技术就是其中之一。

1.2 纳米颗粒

1.2.1 纳米颗粒的定义及其应用

纳米颗粒是粒径范围为0.1-100 nm的一类颗粒的总称,属于Geldart 分类中的C类颗粒^[16]。纳米颗粒由于粒径较小、比表面积较大,具有突出的表面效应,即颗粒易团聚和热稳定性差,还有许多优异的物理和化学性能,如光学性能、磁学性能、电学性能、催化性能等,使得其应用技术研究成为当前世界上研究的热点,流态化技术就是其中之一^[17, 18]。

原生纳米颗粒由于粒径很小,导致分子间引力、静电力以及液体桥力等作用力非常巨大,在自然堆积过程中容易形成小聚团,称为一次聚团或自然聚团,粒径一般在十几个微米左右;在流化过程中,一次团聚物在内部黏附力与外部流体剪应力共同作用下会进一步形成一种结构松散的流体力学聚团,称为二次聚团或流态化聚团。二次团聚物一般难以直接观测到,因为它结构松散,停止流化时,通常二次团聚物结构随之解体,二次团聚体的大小可由一次团聚物起始流化速度或模型化方法计算得到,其粒径一般约为几百微米^[19-21]。

有关纳米颗粒的流态化目前已有许多研究^[22-38],但是由于纳米颗粒的原生粒径非常小,不能像A、B类颗粒那样以单个颗粒的形式流化,在非常低的气速下就会被带出,在传统的流化床中易出现活塞、沟流和聚团等不良现象,难以实现“正常”流化。纳米颗粒的流态化特性一般表现为:表观气速较低时,流化床中颗粒可能呈活塞式上升或沟流;表观气速增大,床层分裂,形成大小不一的聚团,底部聚团较大,多呈固定床,上部为小聚团或单颗粒流化床;当表观速度增加到一定值时,纳米颗粒一般以聚团的形式流化,即聚团流态化。

超细、微细及纳米颗粒由于尺寸微小,分子间的作用力巨大,在传统的流化床中难以实现良好流化,另外B、D类颗粒的流化性能也需要进一步提高。一些研究者采用颗粒设计^[39-42]、内部构件和床型设计^[43, 44]及流体设计^[39, 45]等方法来改善它们的流化性能,取得了一定的效果。

1.2.2 纳米颗粒的团聚原因

团聚现象是纳米粉体制备及收集过程中的一个难题,目前已经得到了越来越多有关人士的重视。

纳米颗粒由于粒度小,表面原子比例大,比表面积大,表面能大,处于能量

不稳定状态^[46]，因而很容易凝聚，团聚，形成二次粒子，使粒子粒径变大，失去纳米颗粒所具备的特性，给纳米粉体的制备和保存带来了很大困难。造成纳米颗粒团聚的因素很多，归纳起来主要包括以下几个方面：

(1) 纳米颗粒的表面效应 所谓“纳米颗粒”的表面效应是指纳米颗粒的表面原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增大后引起的性质上的变化。纳米颗粒具有很高的比表面积，当纳米颗粒的粒径在 10 nm 以下时，表面原子的比例迅速增加，当粒径降至 1 nm 时，表面原子比例高达 90% 以上，原子几乎全部集中到颗粒的表面，处于高度活化状态，导致表面原子配位数不足和高表面能，从而使这些原子极易与其他原子相结合而稳定下来，可见，纳米颗粒具有很高的化学活性，表现出强烈的表面效应。

(2) 布朗运动^[47] 碰撞使得颗粒具有与周围颗粒相同的动能，因此小颗粒运动得快，纳米小颗粒在做布朗运动时彼此会经常碰撞到，由于吸引作用，它们会连接在一起，形成二次颗粒。二次颗粒较单一颗粒运动的速度慢，但仍有机会与其他颗粒发生碰撞，进而形成更大的团聚体，直到大到无法运动而沉降下来。

(3) 当颗粒细到一定粒径以下，颗粒之间的距离极短，颗粒之间的范德华引力远大于颗粒自身的重力。表面原子或离子数的比例也大大提高，因而使其表面活性增加，颗粒间的吸引力增大。同时，由于冲击、摩擦及粒径的减小，在粒子的表面积了大量的正电荷或负电荷，由于颗粒的形状各异、极不规则，造成表面电荷在新生粒子的拐角及凸起处聚集。产生静电力从而团聚^[48]。SiO₂颗粒是由刚性、实心、极细的球状颗粒组成，生成时众多颗粒熔结在一起，形状很不规则，且纳米SiO₂分子表面有很多的-OH，水分子很容易和表面的-OH生成氢键，具有亲水的强极性表面，它们之间由于氢键和范德华力的吸引而容易生成集结群，受力后易分开，但很容易再集结^[49]。

(4) 在超细粒子中，小尺寸效应和表面效应表现得更为强烈。使之与空气或各种介质接触后，极易吸附气体、介质或与其作用，晶粒生长的速度加快，从而失去原来的表面性质，导致粘结与团聚^[50, 51]。

1.3 聚团大小的测量

现阶段主要有三种方法测量聚团大小。

第一种方法是采用显微放大探头与 CCD 模型摄像机的耦合结构，视频信号送入摄像机或监视器，视频信号通过图像卡转换成数字信号，以进行计算机处理。

此方法的优点是可测量密相床（亦称乳化相）中的聚团大小，但由于粘性颗粒极易粘附在显微放大探头的镜片上，测量一下就需取出擦拭放大探头。

第二种方法是在流化床外用光学系统可在线测量纳米颗粒聚团的大小。用这

种光学系统得到了 10 种物料的聚团大小，但无法测量 OX50 的，因为它与器壁黏附在一起而无法得到其图像。APF 和 ABF 两种流型的聚团形状如图 1-1 所示。从图中可以看出聚团不是球形的。假设聚团是球形的，据此给出了其中一种颗粒的聚团大小分布，见图 1-2。

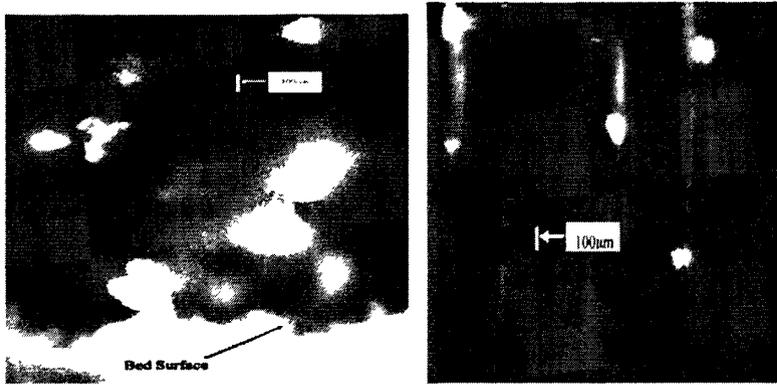


图 1-1 (a)散式流化 (APF) 的聚团形状 R974 (12 nm)
和(b)图 1-2 鼓泡流化 (ABF) 的聚团形状 TiO₂ (21nm)

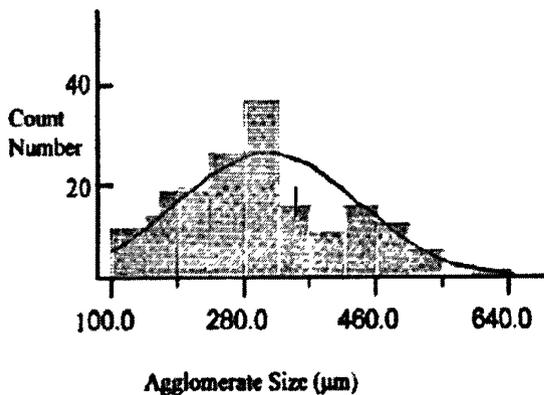


图 1-2 典型的聚团大小分布, R974(12nm)^[23]

此方法的优点是可连续测量稀相床中的聚团大小，但不能测量床层底部中的聚团大小。

第三种方法是采用 Oxford Lasers VisiSizerTM 颗粒/图像分析仪 (PDIA) 研究纳米颗粒流态化时的团聚情况^[24]。激光器 (Model HSI1000) 提供波长 805 nm 的脉冲红外光。激光器用一个标准硅电荷传感器和单色数码相机 (Kodak Mega-Pixel Model ES1.0) 连接起来。用激光从后方照亮研究区域，数码相机捕捉到聚团的阴影图像。选择的研究区域是流化床表面的喷动区。因为在此处聚团刚离开表面，可以观察到聚团的行为，这个区域位于带出区的下方，确保观察到

的聚团尺寸具有代表性。从两个方面证明是合理的：首先，整个实验过程中没有观察到尺寸分离的现象；另外，用 VisiSizerTM 测量时发现聚团的平均大小没有明显变化。如果流化床中存在尺寸分离，那么在喷动区可以看到因高的固体循环量而引起的聚团尺寸波动。激光和相机是触发式的，所以单束的激光脉冲在拍摄的每张图片中可以“冻结”聚团的运动，最大速度是每秒 30 张图片。实验之前，把颗粒的一系列标准图像存在处理软件里以对图像系统进行校准。由于制造商已经校准过，因此这些图像的微米/像素比是已知的。校准值根据透镜的放大倍数确定。在分析过程中，测量颗粒聚团的像素面积，通过校准得到相当的聚团直径。

由于实验所用的放大倍数很大，所以通过 VisiSizerTM 得到的图像区域比较小（4~9 mm）。这使得在连续图像中跟踪单个流化聚团比较困难。

用 Oxford Lasers VisiSizerTM 系统对流化聚团进行在线研究。可以在有气体且存在相互作用的条件下得到聚团的特性。停止流化以后测量聚团大小的方法得不到这些动力特性。在线测量很重要，因为流化过程中高粘性颗粒的聚团大小会发生变化，这与静态不同。

研究纳米颗粒聚团时必须考虑流动状况的影响。因为气体的流动、固体的循环及频繁碰撞会影响聚团的结构，流化聚团与静态聚团有很大的不同。

我们对几种使用相对广泛的取样测量方法进行比较总结，根据实验的实际情况，取长补短，设计出一种操作简单，取样准确的微小装置，在线取样，然后在流化床外用金置正相显微镜观察，并测定聚团大小。

1.4 磁场流态化

流态化现象是一种由于流体向上流过固体颗粒堆积的床层而使得固体颗粒具有一般流体性质的现象。化学工业中广泛使用流态化技术实现以流-固相为对象的物理和化学加工。传统流化床一方面具有固体输送方便、传热能力强及操作压降低等优点；但另一方面也存在着返混严重、流-固相接触效率低等缺点，因此发扬传统流化床的优点，克服其缺点，开发具有突破性进展的流-固相反应器已成为当前技术进步的迫切需要。

运用外加能量来强化流-固相反应过程正是顺应了这种技术需要而产生的，实验已经证明，外力场可以有效地削弱和克服黏性颗粒之间的黏聚力，减小聚团尺寸，从而改善黏性颗粒的流态化质量。常用的外力场有振动场、声场和磁场，还有离心（超重）力场和搅拌力场等。振动流态化技术的研究主要局限在流体力学和热量传递、干燥特性以及振动参数的影响方面，振动流化床作为化学反应器的研究还有待于加强。有研究者认为在实际工业化的大型装置中采用振动这种方法进行大规模生产有一定难度，由于引入了振动，设备的复杂性增加了，机械也

成为影响振动流化床发展及大型化的障碍之一。声场流态化是将声波从流化床顶部或底部传入流化床中,达到某种效果,目前对声场协助下的流态化研究还处于实验阶段。Nowak 等人^[52, 53]研究了声场作用下细颗粒的流态化与传热特性。发现加入低频率的声场可以明显改善流动性差的细颗粒的流化质量。当声频调至共振频率时可以得到最高的床层膨胀和最高的传热效率。通过调整声场的强度与频率,还可以减少床层中细粉的夹带损失。磁场流态化是流态化技术与电磁技术相结合的产物,是一种高效、新型的流态化技术。当固体颗粒为铁磁性物质(即在磁场作用下具有磁性并接受磁场的作用),或固体颗粒中混有相当数量的铁磁性物质时,外力场会明显影响颗粒物料的流态化行为,防止气泡与颗粒聚团的形成与长大,从而改善流化质量。郭慕孙最先提出利用交流电机产生旋转磁场的原理进行旋转磁场流态化研究的设想。朱庆山、李洪钟^[54]对磁场作用下 C 类物料流态化行为进行了反复观测和深入分析,发现磁场对流化质量的改善主要是由于铁磁性物质在磁场力的作用下沿着磁力线方向形成很多针状结构的结果。朱庆山、李洪钟^[55]对超细颗粒的磁场流态化机理进行了实验研究,发现磁场能有效的消除流化床内的沟流,使稳定的流态化操作得以实现。也有人^[56, 57]基于两相流理论和粒子流动动力学,利用数值模拟观察了在磁场流化床中的铁磁体的流化行为,发现磁场强度可以有效抑制流化床中大气泡的长大,并实现稳定流态化,在沿床高的梯度磁场中,颗粒之间的磁场力和梯度磁场力随着磁场强度的增加而增加。随着磁场强度的增加,气固之间的剪切力先减小然后增加。

1.4.1 磁场流态化的发展历史

物料为磁性颗粒的流化床,通过外加磁场来控制床层结构、颗粒的运动和气泡的性质,这种流化床称为磁流化床。适当控制外加磁场,可消除磁流化床床层内的气泡,形成磁稳流化状态。这优于快速流化床需要高气速、大量颗粒的捕集和循环来达到无气泡的目地。由于磁流化床集固定床与传统流化床的优点于一身,被认为是最有前途的新型反应器之一,它的主要优点如下:(1)有效地抑制流体的返混,使流体停留时间分布得以明显地改善;(2)有效地抑制气泡的长大和沟流的发生;(3)可以采用细的粒子而无需担心过大的压降;(4)增大流化床的操作范围,增加设备的生产能力^[58, 59]。

磁场流态化如果从流化介质划分,它可分为液固磁场流态化、气固磁场流态化和气液固三相磁场流态化;如果从磁场强度方面划分,它可分为稳恒磁场流态化和交变磁场流态化;如果从磁场方向划分,它可分为轴向磁场流态化和横向磁场流态化^[60]。Filippov^[61, 62]于1959-1961年间最早开展磁场流态化的研究,他用交变磁场研究了水-铁粉体系,得到了此体系的近似相图。Tuthill在其1969年申请

的专利^[63]中最早提出“磁稳流化床”(MSB)的概念,其研究表明磁场既能压缩纯铁磁性物料与非铁磁性物料混合体系流化床内的气泡,并且还指出磁场强度大小要合适,既要能有效地压缩气泡,又不能使颗粒团聚的过大。从70年代开始人们才系统地研究了磁场流态化,70年代中后期西方学者对磁场流态化的研究日益重视,其中美国Exxon公司Rosensweig的研究成果最为突出,他于1978年到1979年间获得两项关于磁稳流化床的专利,并对MSB作了系统的研究。这些研究涉及:均匀磁场与非均匀磁场的作用;AC与DC产生磁场对流化质量影响的比较;磁场强度的影响以及铁磁性物质与非铁磁性物质混合分率对流化质量的影响等。根据其研究结果,将磁场作用下流化床的流化行为分为三个阶段:(1)固定床;(2)稳定流化床;(3)不稳定流化床,并且还陈述(1)、(2)阶段用起始流化速度 u_{mf} 来区分,(2)、(3)阶段以鼓泡流化速度 u_{mb} 为界。他的研究还表明:(1)空间、时间均匀的磁场优于空间、时间不均匀的磁场;(2)磁场能提高流化床的操作范围;(3)铁磁性物质与非铁磁性物质的混合物能很好地实现流态化,并且还指出要使流化床能稳定操作,最好的铁磁性物质体积百分率在25%到50%之间。Sax-ena和Shrivastava^[64]详尽研究了磁场强度对MSB的影响,研究表明弱磁场有利于床层的流化质量,当磁场强度很强时,整个床层就被磁力凝结在一起,不能实现流态化。Hristov^[65]对比了“前磁化”和“后磁化”的流化过程。“前磁化”指的是在起始流化之前床层为固定床时就加入磁场。“后磁化”指的是当床层达到起始流化时再加入磁场。研究表明,“前磁化”床型包括固定静止床、磁稳床、磁链固定结构床、磁链稳定流化床、磁链鼓泡床和磁聚床;“后磁化”床型包括传统鼓泡床、鼓泡磁链流化床、磁链均匀流化床和磁聚床。90年代各国都非常重视磁场流态化的研究,国际著名刊物Powder Technology为此出了专刊,介绍磁场流态化研究的最新成果。

1.4.2 磁场对床层流态化行为的影响

对MSB磁场的研究主要有两大类:轴向磁场和横向磁场,每一类又可分为稳恒磁场和交变磁场两种。磁性颗粒在流化床中除了受重力、浮力、曳力作用外还受磁场力以及在较高磁场下被磁化颗粒之间的相互作用力,随着磁场强度的变化表现出不同的流化现象,如图1-3。SiegeI等人^[66]研究过AC及DC产生的磁场对床层流化行为的影响,实验发现DC磁场的操作范围大于AC磁场的。Saxena和Shrivastava详尽研究了磁场强度对流化行为的影响,表明在弱磁场的作用下,颗粒间的磁场力较小,床层压降始终接近 W/A_t ,床层料面平稳,床层中偶尔有气泡出现,流化质量较好;在中等强度磁场的作用下,磁场力对床层流化行为有相当的影响,在气速超过起始流化速度 u_{mf} 后,流化床主要由气泡和沟流组成,

床层料面不平稳,呈喷射状,床层压降也基本上等于 W/A_t ; 在强磁场下,颗粒间存在很强的黏性力,整个床层象一个很黏的流体,当表观气速超过起始流化速度后,随着流速增加,床层压降先升高,直至一峰值,然后下降到 W/A_t ,在磁场不是特别大的情况下,床层中心形成沟流,床层料面呈喷射状;在特别强的磁场下,磁性物质会凝结在分布板上形成死床,不能实现流态化。

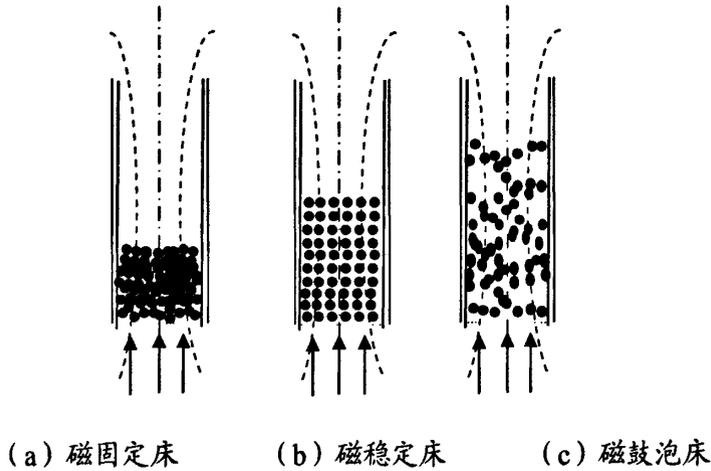


图 1-3 不同磁场强度下的磁场流化床状态

周涛等^[18]通过添加磁性大颗粒,破碎活塞及沟流,显著改善了非磁性黏性颗粒的流化性能。实验结果表明,黏性颗粒的最小流化速度由于磁性大颗粒的加入而显著降低,但当磁性颗粒添加量超过 40% (质量分数) 后,最小流化速度就不再变化。据此认为添加磁性大颗粒后,黏性颗粒的流化性能显著改善的原因是:磁性大颗粒在磁场中的运动和流体曳力共同作用而使聚团破碎。当添加量少时,磁性大颗粒在磁场中的运动不足以破碎所有的较大聚团成为小聚团,因此,流化性能改善不很显著;随添加量增加到一定程度,所有的较大聚团在床的中下部(磁场的作用范围)被破碎,以小聚团的形式流化,床上部的小聚团相互碰撞,可能再次聚集,下沉到床的中下部后被运动的磁性大颗粒破碎。从而,整个床层能以小聚团的形式流化。

朱庆山等^[67]系统地研究了C类铁粉、铁粉与铁黄和铁粉与白炭黑体系的流态化行为,发现单独流化非铁磁性物质铁黄时,无论加多大的磁场,均会在床内形成沟流,不能实现稳定的流化操作;而在铁黄中加入很少的铁粉(5%体积)后,即使很小的磁场强度也能实现稳定的流态化操作;实验用双光纤探头测量了流化床内的气泡尺寸,并用所得到的气泡尺寸作为衡量流化质量的定量标准,实验测定了不同条件下气泡的尺寸,发现在表观气速相同时,气泡尺寸随着磁场强度的增加而逐渐减小,但磁场强度太大会导致铁粉和铁黄分层或者铁粉发生凝聚,因

此在特定条件下，磁场强度存在一个最优的范围。在相同的磁场强度下，随着铁粉分率的增加，气泡尺寸减小。

通过对磁场作用下C类物料流态化行为的反复观察和深入分析，发现磁场对流化质量的改善主要是由于铁磁性物质在磁场力的作用下沿着磁力线方向形成很多针状结构的结果。针状结构对流化质量的改善主要有以下三个方面：(1) 因为针状结构很容易从气泡的顶部进入气泡使气泡破碎，这与传统的“刀状物”或“指状物”破碎气泡的机理相似；(2) 针状物对C类颗粒的团聚物有破碎作用；(3) 当C类粉体流化出现沟流时，在磁场力的作用下，沟道中会存在许多针状物，从而减小了沟道中气体的流通面积，增加了气体通过通道的阻力并且使整团的C类细粉分割成许多小块，使床层的通气性变好，提高了流化质量。

Yu 等^[68]研究发现在低频率的轴向磁场流化床中，床层中纳米颗粒就可以达到正常流化并且最小流化速度显著降低，此外床层不会出现沟流或活塞等不正常流化现象，床层均匀膨胀且无气泡出现。

吕雪松等^[69, 70]通过研究发现在横向旋转磁场中，流化添加铁颗粒比例低的混合颗粒体系时，不但可以使添加颗粒成链自旋还会使整个床层产生振动。其实实验表明，横向旋转磁场适用于铁颗粒含量少的混合颗粒的流态化，当磁场强度为 795.5 A/m，磁性颗粒体积分数为 10%，可以获得最高的流化质量；影响铁颗粒成链的主要因素是：频率、场强、流体速度以及铁颗粒的添加比例。

Thivel 等^[71]研究了在两块永久磁铁产生的横向磁场下气-固 MSB 的流体力学特性，该系统平面层状图如图 1-4 所示。研究中发现即使是在磁性颗粒所占质量分数比较小的情况下，也能让系统处于一个磁稳状态，有较高的床层膨胀。如果将其用于空气过滤，一方面可以达到很高的除尘效率，另一方面可以减少能源消耗。另外 Atodiresei 等^[72]提出了一种在交流和直流共同作用下形成的一种轴向和横向复合磁场 MSB（如图 1-5），并研究了其流体力学特性，发现由直流电源产生的磁场对流速、磁场强度、床层膨胀以及床层压降之间的关联影响不大，振动磁场下的床层压降要低于相同系统下非振动磁场的。

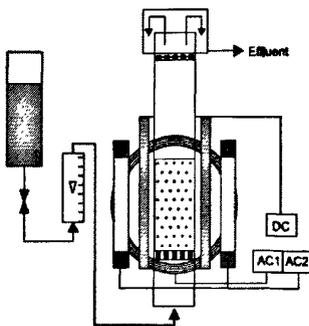


图 1-4 磁性颗粒在磁场下的层状结构

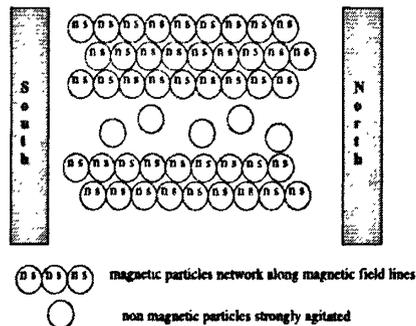


图 1-5 复合磁场 MSB 的结构

1.5 磁场流态化的模型及应用研究

由于磁场作用下两相流的复杂性,所以对磁场改善流化质量的机理至今尚未研究得十分清楚,很多人在这方面作了有益的探索。

1.5.1 磁场强度与气泡大小模型的基本假设

C类物料磁场流态化的实验研究表明:磁场力只能使流化床内的气泡变小,而不能使气泡完全消失。在一定的磁场下,床内存在一个最大稳定的气泡大小,因此在推导磁场强度与气泡大小的相互关系时使用了如下的基本假设:

(1) 气泡的破碎主要是由于铁磁性物质形成的针状结构从气泡顶部进入气泡引起的;本研究只分析单个针状结构对气泡的破碎作用,并假定针状结构的进入能使气泡破碎。

(2) 在一定条件下,流化床内存在一个最大稳定的气泡尺寸 $d_{b,max}$,按前述气泡破碎的机理, $d_{b,max}$ 受流化床内针状结构大小的影响,即: $f(d_{b,max}, l) = 0$ 。当 $d_b > d_{b,max}$ 时,气泡破裂占主要;当 $d_b < d_{b,max}$ 时,合并占主要。

(3) 气泡顶部的针状结构所受到的合外力决定它能否进入气泡。若针状结构受到向上的合力,它将不能进入气泡,气泡稳定(此时 $d_b \leq d_{b,max}$),反之则气泡破碎($d_b > d_{b,max}$)。

(4) 假设针状结构为截面积相等的圆柱,忽略截面积不规则对气泡破碎作用的影响。

1.5.2 气泡顶部针状结构的受力分析

针状结构共受 5 个力:磁场力、流体的浮力、重力、气泡对针状结构的作用力及流体对针状物的曳力,在受力分析时取向下的方向为正方向。把流化床中气泡看成是长度为 d_b 、电流为 I 的直导线,推导出针状物所受磁场力为:

$$F_h = -KH_f(H_f - H_d)d_b \quad (1-1)$$

负号说明针状物受到的磁场力方向向上。式中 K 的表达式如下:

$$K = \frac{\sqrt{2}}{3} \pi K_H \mu R_l \quad (1-2)$$

针状物受到的重力为:

$$F_g = \rho_s(1 - \varepsilon_g)g\pi l r_s^2 \quad (1-3)$$

针状物在床内受到的流体浮力可计算如下:

$$F_p = -\rho_f g \pi l r_s^2 \quad (1-4)$$

位于气泡顶部的针状物，在与气泡接触时还受到气泡对它的作用力，此力方向向上，其大小可以按下式近似计算：

$$F_b = -\frac{\pi}{6} \rho_B g d_b^3 \quad (1-5)$$

针状物所受到的曳力可计算如下：

$$F_d = -C_D \frac{\rho_f}{2} u^2 A_p = \Delta P A_p = -\rho_B g l \pi r_s^2 \quad (1-6)$$

综合上面分析的各力，针状物所受的合力可以表示如下：

$$\Sigma F = F_h + F_g + F_p + F_b + F_d \quad (1-7)$$

当 $\Sigma F < 0$ 时，针状物所受到的合力向上，针状结构不能进入气泡，气泡稳定；当 $\Sigma F > 0$ 时，针状物受到的合力向下，针状结构将进入气泡，气泡不稳定。在一定条件下床内存在的最大稳定的气泡尺寸可由下面的临界条件给出

$$\Sigma F |_{d_b=d_{b,\max}} = 0 \quad (1-8)$$

将式 (1-1)、式 (1-3~1-6) 带入式 (1-7) 后即可得磁控流化床中操作条件与磁场强度之间的关系：

$$-KH_f(H_f - H_d)d_{b,\max} + \rho_s(1 - \varepsilon_s)\pi r_s^2 l g - \rho_f g l \pi r_s^2 - \frac{\pi}{6} \rho_B g d_{b,\max}^3 - \rho_B g l \pi r_s^2 = 0 \quad (1-9)$$

该式由于参数较多，难以用来计算针状结构的大小。文献^[67]采用摄像及图像模式识别系统，对针状物大小进行了分析，运用无因次方法对针状物长短与操作条件的关系进行了分析，其结果如下：

$$l(x, H_f, u_g) = 1.96 \times 10^{-6} x^{0.021} H_f^{1.572} u_g^{-0.025} \quad (1-10)$$

由式 (1-10) 可以看出，针状物的大小受磁场强度的影响较大，而其它条件对其影响较小。

1.5.3 磁场流化床的稳定性判据

描述 MFB 的状态转变通常是借助相图 (图 1-6)，但从稳定状态到不稳定状态之间过渡区域的存在使得由实验数据制得的相图不够精确，对不同的体系也不能通用。稳定性判据的提出在一定程度上弥补了相图的不足，Rosensweig^[73]从多相流的角度出发，并借助 Anderson 和 Jackson^[74, 75]提出的关于多相流的连续性方程及运动方程，在颗粒相的运动方程中加上磁张力，得到磁场作用下流化床的连续性方程及运动方程，但由于问题的复杂，无法求得理论解，只能运用稳定性分

析理论对 MSB 进行稳定性分析, 得出了磁稳床的稳定性判据:

$$N_m \times N_v > 1 \quad \text{不稳定} \quad (1-11)$$

$$N_m \times N_v = 1 \quad \text{介稳定} \quad (1-12)$$

$$N_m \times N_v < 1 \quad \text{稳定} \quad (1-13)$$

其中, N_m 、 N_v 是两个无量纲准数, N_m 为动能与磁能之比, N_v 与颗粒的磁学性质及床层的孔隙度有关。Rosensweig 判据应用较广, 但该判据形式对其中的一些参数过于敏感。

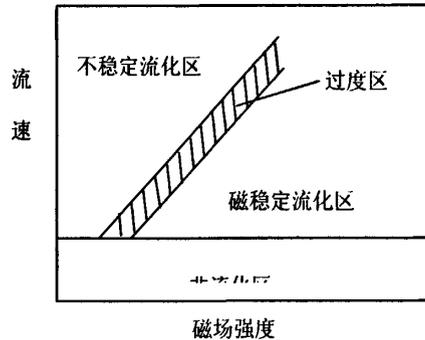


图 1-6 磁场流化床的操作相图

巢江辉^[59]等应用 Foscolo 的颗粒床模型分析了磁流化床稳定性, 通过比较弹性波传播速度 u_e 和空隙率 u_c 的传播速度得出了 MFB 的稳定性判据:

$$u_e - u_c > 0 \quad \text{稳定状态} \quad (1-14)$$

$$u_e - u_c = 0 \quad \text{临界状态} \quad (1-15)$$

$$u_e - u_c < 0 \quad \text{不稳定状态} \quad (1-16)$$

由该判据做出的临界曲线与报道的一些实验数据吻合较好, 但该判据并没有考虑在较高的磁场下磁化介质的相互影响以及不同方向的磁场作用等, 是否适用还有待进一步研究。

1.5.4 强磁场下铁磁性物质发生凝聚的判定

研究表明, 无论是单独流化铁磁性物质, 还是流化铁磁性物质与非铁磁性物质的混合物, 在一定条件下, 当磁场强度高于某一数值时, 铁磁性物质都会凝聚在床底形成死床, 破坏正常的流态化操作, 因此对这种凝聚现象进行预报在理论上及实践上都具有重要的意义。但是由于磁场作用下两相流体系非常复杂, 目前还不能从理论上直接推导出铁磁性物质发生凝聚的判据, 只能借助实验方法对其进行研究, 文献^[54]用因次分析法对一定条件下铁粉发生磁聚现象进行了分析。影响铁磁性物质凝聚的主要因素如下: 铁磁性物质的密度 ρ_s ; 铁磁性物质的体积分数 x ; 铁磁性物质的磁导率 μ_s ; 表观气速 u_g 及磁场强度 H_f 共 5

个变量。通过因次分析得出下面的无因次数

$$M_h = \frac{\mu_s H_f^2 x}{\rho_s u_g^2} \quad (1-17)$$

上式中分母 $\rho_s u_g^2$ 表示单位体积颗粒具有的表观动能，分子 $\mu_s H_f^2 x$ 表示单位体积颗粒具有的磁能。定性分析可知：如果颗粒的表观动能远远地大于颗粒的磁能，颗粒将作剧烈的运动，铁磁性物质不会发生凝聚；相反，如果颗粒的表观动能远远地小于颗粒的磁能，颗粒将为磁力所束缚，铁磁性物质将发生凝聚。实验表明，当单位体积颗粒的磁能大约是单位体积颗粒表观动能的两倍时，铁磁性物质将会发生凝聚。

1.5.5 磁场流态化的应用研究

磁场协助下的流态化有效地克服了常规流化技术的不足，因而，磁场流化床在一些特殊的工业领域的应用有着特有的优势。这些年来，越来越多的研究人员正致力于这方面的应用研究，并取得了较好的收效，已应用在工业化的大型装置上，如己内酰胺加氢等^[76,77]。目前，有关磁流化床的应用研究主要集中在以下3个方面：含铁磁性颗粒的催化反应或以铁磁颗粒作载体的生化反应等；过滤、除尘、分选物料；流化黏性颗粒。

很多化学反应是以铁磁性物料做催化剂的，如果将其流化后再反应会大大提高催化效果。对非磁性物料则可以采用与磁性物料共包埋，或表面改性等包覆技术使其具有磁性从而可以利用MFB将其流化。Graham等^[78]用硅藻土将Pd、Fe共包埋，运用磁稳床进行还原脱氯反应，通过对实验机理和过程的研究表明，该方法具有较大的操作范围，可以获得较高的反应效率。在生化方面的应用研究主要是在固酶、培养及分离细胞等方面。Bahar等^[79]将葡萄糖淀粉酶固定于平均直径为125 μm 的磁敏性颗粒上，在磁稳床中发现固定酶的半衰期是游离酶的6倍。目前国内生产过氧化氢主要是用固定床法，传统固定床氢化工艺的氢化效率和催化剂生产效率都有待提高，陈西波等^[80]通过特殊的方法制备了磁性催化剂，结合磁稳床反应器用于2-乙基蒽醌加氢生产 H_2O_2 ，研究表明该工艺的氢化效率和催化剂的生产能力都较固定床生产工艺有所提高，显示了一定的工业应用前景。

在磁稳床状态下的一个显著特征就是磁性颗粒成链状排列，抑制气泡效果明显，在过滤除尘方面有独特的优点。Sornchamni等^[81]通过测量MSB中铁颗粒粒径以及流速对回收物浓度的影响表明，MSB在处理废水方面有巨大的潜力。磁稳流化床兼有固定床与流化床的优点，流通截面大，无气体短路，气固接触充分，床层压降小，因而，可适用于清除排放气体(如燃煤、煤气化等所产生的烟气)的细微颗粒。尤其适用于高温(仅受磁性颗粒的居里点的限制)、高压的场合。最

初, Rosensweig就用粒径为250—400 μm 的磁性颗粒净化飞灰,发现磁稳流化床对飞灰中4 μm 以上的尘粒的捕捉效率高达99.9%,而2.1 μm 以下的尘粒的捕捉效率也达到95%^[82],可见磁稳流化床在烟气除尘方面的独特之处。为此, Albert和Tien具体研究了磁场强度、气体表观流速、床层高度、床料粒径等因素对磁稳流化床除尘效率的影响。通过分析、比较大量的实验结果,进而得出:影响除尘效率的重要因素为磁场强度和捕获尘粒的二次飞扬;除尘效率随运行时间的延长而降低,增加床层高度,可以延长高效捕集尘粒的运行时间^[83]。

有关磁稳流化床应用于烟气除尘的研究足以表明,磁稳流化床可以作为一种新型的环保设备,具有很强的竞争力,必将适应更高的环境保护要求,满足社会科学、可持续发展的需要。但是,目前的研究还仅仅停留在实验研究阶段,设计过于简单,尚有不少问题亟待解决,远不能适应工业化应用的要求。

黏性颗粒(包括超、微细颗粒和纳米颗粒)由于粒间力较大,流化性能极差。随着黏性颗粒应用越来越广泛,对其进行流化研究也就显得越来越重要。Dave等^[84]通过以聚亚胺酯包覆的 $\text{BaO} - 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (粒径0.85~3 mm)为磁性添加颗粒,考察了在交变振荡磁场下各种参数对玉米淀粉黏性颗粒(平均粒径15 μm)流化性能的影响,认为将“磁场辅助流化系统”(MAPF)用于黏性颗粒的流化可以提高其流化质量,适合于1 000~2 000 kg规模的小批量、高附加值的生产。吕雪松等^[85]通过添加 Fe_2O_3 等磁性颗粒利用横向旋转磁场来流化 CaCO_3 黏性颗粒,发现在横向旋转磁场作用下铁磁颗粒成链自旋(图1-6),流化床床层膨胀明显增大,床层压降稳定性提高,黏性颗粒附壁能力大大降低。一般认为黏性颗粒在铁磁颗粒的破碎作用下形成小聚团流化,但目前对具体的破碎机理认识还不够充分,限制了MFB在流化黏性颗粒领域的进一步应用。另外近年来各种新型纳米材料的出现和应用引起了多方的变革,运用MFB对纳米颗粒进行流化研究将是一个很有应用价值的课题。

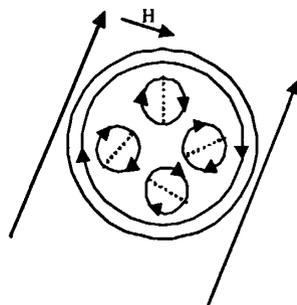


图 1-6 Fe_2O_3 颗粒在横向旋转磁场作用下成链旋转

1.6 聚团大小的预测模型

在气固流化床垂直管中,颗粒的运动由于受到气固相互作用、颗粒之间以及颗粒与流化床壁面之间的相互碰撞等作用的影响而很容易形成尺寸在几十、甚至几百个颗粒直径大小的颗粒团聚体,这一点已经被许多研究者所证明颗粒团聚物稳定存在于气固两相流中时必须满足一定的能量条件和动力学平衡条件。

聚团大小是影响振动床纳米颗粒流态化的关键因素之一^[42, 86-88]。因其不稳定,易破碎等缺点,聚团的测定便成了一个棘手的难题。已有文献表明^[89],黏性颗粒聚团流态化的聚团直径和尺寸分布不仅与原生颗粒的性质有关,还依赖于流化条件(如气体类型、湿度和风速)和辅助设施(机械振动,外加磁场,声场等)。众所周知,纳米颗粒以聚团的形式流化,许多学者提出了细颗粒流态化的聚团模型。这些模型可以分为以下三类:一类是根据聚团在流化床中所受的力提出的力平衡模型,这些力与聚团尺寸、重力有关;一类是能量平衡模型;还有一类是半经验模型。现将聚团模型综述如下:

1.6.1 力平衡模型

Chaouki等^[86]人在直径为0.05~0.1 m的流化床中,用Cu/Al₂O₃进行了流态化实验。温度在室温至200℃内可控制。实验结果显示,在较低的气速下,床层出现严重的沟流。当气速增加到0.04 m/s的时候,床层出现一个不稳定状态,气凝胶颗粒在床内形成一定大小的聚团,达到某种类似A类颗粒的均匀流化状态,形成一个新的聚团组成的系统。他们的实验进一步显示,聚团的形成,不受到温度、床层初始高度、反应器直径等因素的影响,而是粉体的一种性质。这是首次证明了超细粘性颗粒在一定条件下,可以通过形成颗粒的聚团而被稳定流化。

Chaouki^[86]提出的单点接触的动力学模型中,存在两个力平衡模型。他假设粘性力仅仅作用在与相邻聚团之间的单一接触点上,聚团受到的气体曳力与原始颗粒间单点接触的范德华引力相平衡。颗粒的重力与单点接触的粘性力相平衡。即碰撞力=粘性力,重力=粘性力。利用这两个力平衡模型预测了聚团大小,气凝胶的大小约为700 μm。此模型中,认为两个聚团之间的相互作用力等于两个原生颗粒之间的相互作用力。这显然低估了聚团之间的相互作用力。但不失为一种理想状态下的模型,只是这个模型简化太多。事实上当一个聚团被外力或曳力破碎时,粘性力可能作用于破碎颗粒的整个横截面上,因此聚团间不是单点而是多点相接触,此模型把聚团假设成理想化等直径的球形,认为单点接触时颗粒间力与聚团大小无关,也未考虑聚团大小的影响,而实际流化时会形成大小不一聚团。同时也忽略了气泡动力学的影响。使得预测结果与实际情况差别大。Horio等^[90]根据

两个聚团之间的碰撞力等于其粘性力、碰撞能等于黏性能, 预测了黏性颗粒流化床中聚团大小。采用几种不同力学模型对聚团尺寸进行了预测, 并指出只有假设两聚团弹性碰撞且分离时的范德华力与碰撞力平衡, 才可以预测出聚团直径; 而当两聚团相碰, 其中一聚团分裂成均匀两半, 由此受力平衡则不能计算出有意义的结果。Iwadate 和 Horio^[91]提出了鼓泡床中力平衡模型预测了聚团大小。假设了气泡对聚团的膨胀力等于聚团间的粘性力, 两个聚团之间的相互作用力, 等于两个聚团在最小接触点时的范德华力。将计算原生小颗粒的相互作用力的计算式直接, 不加改变地扩大到大聚团之间相互作用力的计算, 则显得有点牵强。但在其预测鼓泡流化床内聚团直径的模型中, 该方法还是发挥了很好的效果。根据此模型预测出的TiO₂聚团大小是308 μm, 实验结果是441 μm。Zhou 和 Li^[92, 93]在内径33 mm, 高1 m约玻璃流化床和內径70 mm, 高1.2 m的有机玻璃流化床中, 采用SiC, TiO₂, Al₂O₃, CaCO₃以及氧化硅磨料(SiO₂)、白炭黑和铁黄等C类颗粒进行了流化实验。实验结果显示, 粒径大于10 μm的SiC颗粒可以通过增大气速的方法实现平稳流化, 而粒径小于5 μm的SiC颗粒则不行。因为气速加大, 颗粒或者聚团虽能够流态化, 但物料的扬析损失严重。不同的粘性颗粒, 由于颗粒的物理性质和表面性质的差异, 达到充分流化的气速不同。在低表观气速下, 粘性颗粒在流化床中易形成活塞或沟流。随表观气速的增加, 床内鼓泡加剧, 沟流或活塞消失, 但床内可能形成不流化的死区。表观气速进一步加大, 最终死区消失, 粘性颗粒以聚团形式流化。聚团大小从上到下有一个分布, 但整体床内的平均聚团尺寸随表观气速增加而变小。因此他认为, 增大表观气速有利于粘性颗粒流态化, 但表观气速增加到一定程度之后, 物料扬析损失严重, 流化床层将不能够稳定存在。周涛的实验还发现, 小粒径的粘性颗粒, 如粒径小于5 μm的SiC颗粒, 在大直径流化床和小直径流化床中表现不同的流化特性。在小直径床中, 小粒径颗粒容易形成活塞, 而在大直径流化床中, 则更多地出现沟流现象。在大床中, 小粒径粘性颗粒的滞气能力也要高于小床。在小床中易于形成大聚团, 而在大床中, 聚团直径较小。粒径较大的颗粒, 则没有表现出上述区别。并且提出了一个力平衡模型。这些力包括曳力、碰撞力、粘性力和表观重力(重力-浮力)。即曳力+碰撞力=表观重力+粘性力。认为流化床中聚团的碰撞以两个聚团之间的碰撞为主要形式, 三聚团之间的碰撞机会很小。聚团碰撞之后是否分离, 取决于聚团所受的各种力的平衡。并且给出垂直方向上力平衡的关系式。考虑了相同尺寸聚团和不同尺寸聚团的碰撞^[92], 同时还考察了气速对聚团尺寸的影响^[94], 得出随着气速的增大聚团减小。

1.6.2 能量平衡模型

Morooka^[95]对 Ni, Si₃N₄, SiC, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ 和 CaCO₃ 等超细颗粒组成的流化床的床层压降、床层膨胀和塌落速率等进行了测量。实验表明,在较低的气速下,所有实验所用的粉体都不能正常流化,气体通过床层的压降小于单位面积粉体重量(W_f/A_f)。当气体施加给粉体的能量足够大时,在连续发生气泡的作用下,粉体能够正常流化,床层压降也趋于 W_f/A_f 。并且根据能量平衡原理预测了 Si₃N₄ 聚团尺寸,认为运动着的聚团所具有的动能与流体施加给聚团的能量超过聚团所能够保持完整的能量的时候,聚团会发生破碎。即层流剪切产生的能量+聚团动能=破碎聚团所需要的能量。得出的结果是 350 μm。然而,此模型中计算层流剪切能和动能时,用了最小流化速度而不是表观气速,从而对其可靠性产生怀疑。当 $3\mu\mu_{mf} < h_w(1-\varepsilon_a)/(32\pi\delta l_p \varepsilon_a)$ 时, d_a 可能出现负值。同时也忽略了气泡动力学的影响,此模型需要改进。Matsuda 等^[27]考察了离心场中不同原生粒径的 TiO₂ 纳米颗粒聚团大小的变化,考察了原生粒径、流化时间和离心加速度对聚团大小的影响。发现随着流化时间的延长和离心加速度的增加,聚团减小到以恒定值。提出用聚团间的力平衡判断流化/非流化的标准。根据破碎单位质量聚团需要的能量=单位质量聚团获得的能量,提出了能量平衡模型,估算了聚团尺寸。原生粒径为 7 nm、5 nm 和 200 nm 的实验值比理论值都大。Xu 和 Zhu^[96]以滑石粉和 CaCO₃ 为实验物料,研究了振动场中,表观气速,流化时间和振动参数对聚团尺寸的影响,分析了不同操作条件下聚团偏析行为。介绍了一种新型的在线取样方法。提出了振动场中能量平衡模型,考虑的能量有碰撞能、振动能和黏性能。即 $E_{coll} + E_{vib, eff} = E_{coh}$, 滑石粉预测值在无振动和振动条件下床层顶部的聚团大小为 390 和 247 μm, 实验值是 425 和 382 μm, CaCO₃ 的预测值为 230 和 190 μm, 实验值是 362 和 326 μm。此模型很好的关联了影响聚团大小的各因素,但是振动能的传播系数 ζ 取 0.01 的理由不是很充分。Guo^[97]等提出了声场中能量平衡模型,考虑了碰撞能和声波能之和等于由 Morooka 提出的破碎聚团所需要的能量。即碰撞能+声场能=黏性能=破碎聚团所需要的能量。本实验用不同类型的 SiO₂ 为实验物料。考察了声压和频率对聚团大小的影响,各种物料在床层顶部的聚团大小在 100~150 μm 之间,理论值与实验值有很好的一致性。但是,随着声压的增加,聚团尺寸先减小又增大,为此,作者提出了一个临界频率 f_c , 当所加频率大于和小于临界频率的范围内得出了两种计算聚团大小的公式

1.6.3 半经验模型

Valverde^[98-102]总结了过去几十年关于流化床中聚团大小的测量数据,关注了

外力场对流化性能和聚团大小的影响,探讨了加入表面活性剂、气速对聚团大小的影响,综述了各种聚团模型。根据局部剪切力和内聚力的平衡,结合修正的 R-Z 方程提出了一种预测流化床中原生粒径为微米级聚团和纳米级聚团的亚聚团、简单聚团和复杂聚团大小的方法。预测值和实验值有很好的-致性,并且根据此模型得出的计算值与其他学者的测量值也较符合。Zhu^[23]等根据 R-Z 方程、流化床中物料质量平衡和 Stokes 沉降速度公式提出了一个预测了散式流化床中聚团大小的简单的数学模型,并根据此模型和厄根方程估算了最小流化速度和床层初试空隙率(0.2~0.25)。还得出 R-Z 系数 n 对聚团大小影响不是太大的结论。用 CCD 相机和成像系统测定了聚团大小。试验值和理论值都在一个比较大的范围,为 200~600 μm ,是原生粒径的 4 个数量级大。并且不同聚团的沉降速度在同一数量级。Nam 等^[103]结合分形和最小流化速度公式预测了振动条件下 SiO_2 的聚团大小。加入振动后可以明显的改善纳米颗粒的流化质量。振动破坏了纳米聚团的网状结构,通风可以支撑纳米颗粒,使其膨胀增大。用修正的 R-Z 方程和分形的方法分析了床膨胀数据、聚团内空隙率、聚团大小和其他的一些性质。用两种取样方法(浸入式和非浸入式)取样,测定了聚团大小。浸入式取样使聚团破碎,SEM 分析得到聚团大小为 30~40 μm 。非浸入式(CCD 相机)测量得到聚团大小为 150~220 μm 。振动条件下($f=30\sim 200\text{Hz}$, $T=0\sim 5\text{g}$)为 185 μm ,估测值为 160 μm 左右。Yu 等^[68]研究了震动磁场中纳米颗粒的流化行为,测定了不同性质 SiO_2 添加量的聚团大小。以 80%软聚团和 20%硬聚团混合物作为流化介质,在加入振动磁场后测定的聚团尺寸从 315 μm 减小为 196 μm 。根据 Zhu 等^[23]的计算模型,计算出的聚团大小从 211 μm 降低为 95 μm 。

1.7 选题的意义

纳米颗粒已广泛应用于各个领域,但由于颗粒间力存在,极易团聚,其优良特性未得到有效利用。如何减少甚至消除其团聚,是目前急需解决的难题。磁场流化床已经广泛应用在各种工业上,具有优良的传质和传热特性,近几年来对磁场流态化的实验研究逐渐增多,理论分析也逐渐深入,目前主要存在以下几个问题:

(1) 进行流态化研究的纳米颗粒种类少。由于不同种类的纳米颗粒流化性能差异很大,甚至同种纳米颗粒不同的原生粒径也表现出较大的差异,因此很难对其进行较为系统的研究。另外目前很多纳米颗粒只在实验室生产阶段,生产成本较高,难以用来进行规模较大的流态化研究实验,因此更多的纳米颗粒流态化实验有待于新型纳米材料的制备以及成本的降低。

(2) 非磁性纳米颗粒的磁场流态化的研究较少,尤其对聚团大小及聚团大小的分布的研究就更少,所以系统的对聚团大小及聚团大小分布的研究对于磁场流态化相当重要。

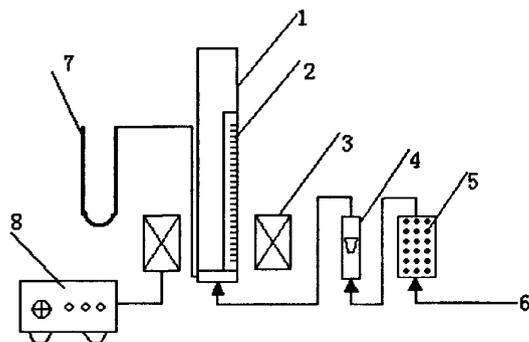
(3) 聚团破碎机理与模型研究有待深入,从文献上可以找到外加振动,离心力场或声场时的,预测粘性颗粒聚团大小的能量平衡模型。但外加磁场的报道极少,尤其时对于非磁性颗粒上的磁场能的表征还没有发现。

本文将详细考察四种纳米颗粒(纳米 SiO_2 、纳米 ZnO 、纳米 TiO_2 、)在传统流化床以及添加大颗粒磁场流化床中的团聚行为和聚团大小的分布,并同时考察流化时间,表观气速,磁场强度和磁性粗颗粒添加量对聚团大小的影响,结合国内外最新的研究成果来探索并建立与实验结果相近且有实际指导意义的新模型。

第二章 实验体系

2.1 实验装置

实验装置如图 2-1 所示,流化床是有机玻璃材质,内径 50 mm、床高 1000 mm,分布板为多孔烧结板。外加能量(磁场)由通电的电磁线圈提供,所用的电源为 WYK-6010 型号稳压电源,电流在 0—10 A、电压在 0—30 V 内可调。



1. 流化床; 2. 标尺; 3. 电磁线圈; 4. 转子流量计; 5. 硅胶干燥塔;
6. 压缩空气; 7. U型压差计; 8. 稳压电源;

图 2-1 实验装置

实验所用轴向稳恒磁场由 4 个电磁线圈串联得到,每个线圈用截面 $1 \times 2 \text{ mm}^2$ 的扁平铜线绕成,内径 8 cm,外径 20 cm,厚 3.5 cm,绕成后经绝缘漆浸渍干燥,线圈之间间距 10 cm。其磁场强度与电流的关系有:

$$H = \sum_{i=1}^4 \frac{N \cdot R^2 \cdot I}{2 \cdot (R^2 + x_i^2)^{3/2}} \quad (2-1)$$

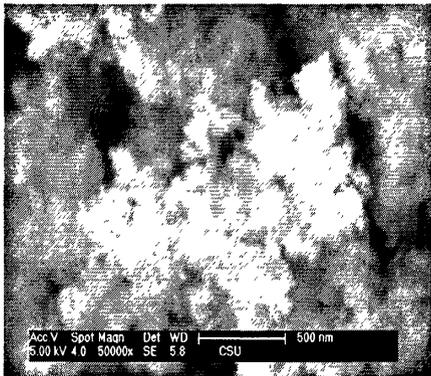
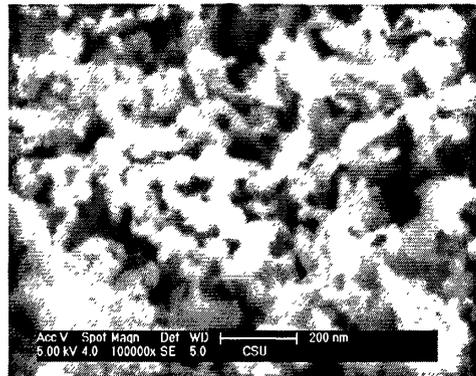
式中 H 为磁场强度 (A/m), N 为线圈匝数, I 为电流 (A), R 为线圈几何半径 (m)。 $x_i = 0, 0.1 \text{ m}, 0.2 \text{ m}, 0.3 \text{ m}$ 。

2.2 实验物料

本实验采用的非磁性粉体是纳米 SiO_2 、 ZnO 和 TiO_2 ,主要物理性质如表 2-1 所示:磁性大颗粒是直径 2 mm 的铁珠,密度都是 7780 kg/m^3 。部分物料的扫描电镜图如图 2-2。

表 2-1 实验物料的物理性质

物料	颜色	形状	原生粒径(nm)	原生密度(kg/m ³)	松堆密度(kg/m ³)
SiO ₂	白色	球状	10	2560	86.6
ZnO	淡黄色	棒状	20	5600	341
TiO ₂	白色	球状	30	3850	261

(a) 纳米 SiO₂

(b) 纳米 ZnO

图 2-2 部分原料的扫描电镜图

2.3 操作条件和实验方法

实验在常温常压条件下进行，流化介质为空气，经压缩机加压后进入硅胶干燥塔干燥，然后流经转子流量计计量从流化床底部进入，接着对物料进行流化，最后经布袋过滤排入大气。实验中加入流化床中的物料质量用电子天平称量得到；表观气速通过转子流量计来控制 and 调节；床层高度由标尺读出，床层压降用 U 型压差计测量。自制取样器在床层不同径向和轴向位置取样（如图 2-3），在金置正相显微镜下测定聚团大小。

实验采用床层压降和床层膨胀曲线法来表征纳米颗粒的流化性能，并定义最小流化速度 u_{mf} 为穿过颗粒床层的压降达到稳定时的最小表观气速。所用纳米颗粒的最小流化气速通过床层压降和床层膨胀曲线得出。

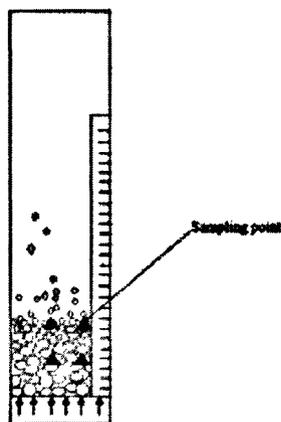


图 2-3 取样位置示意图

实验先将一定量的三种纳米颗粒分别加入流化床中,对比纳米颗粒在无磁场和有磁场中的流态化行为和聚团大小变化规律;并考察不同流化时间、表观气速,磁场参数(磁场强度和磁性颗粒添加量)下,聚团大小在流化床中不同轴向位置的变化,研究磁场参数对纳米颗粒聚团大小的影响。

第三章 纳米颗粒聚团大小

3.1 纳米 SiO₂ 的聚团大小变化

3.1.1 纳米 SiO₂ 在传统流化床中的流化特征和聚团大小

实验发现纳米 SiO₂ 在低气速时容易形成活塞，气速增大后活塞破碎落下形成很明显的沟流；增大气速后，沟流加剧，范围逐渐扩大，床层上部部分物料开始流化；但即使当气速增大到 0.1 m/s 时，整个床层也不能实现正常流态化，底部仍以大聚团的固定床形式存在，床层料面模糊且波动剧烈，伴有严重的扬析和附壁现象。在气速为 0.1132 m/s 时，取床层顶部和中部流化区的聚团测量，聚团直径分布如图 3-1、3-2。床顶部稀相区的聚团尺寸分布在 120-285 μm 之间，平均直径为 199.5 μm，床层中部流化区的聚团尺寸分布在 140-410 μm 之间，分布范围比较宽，平均直径为 264.5 μm，底部为毫米级聚团，直径最大的可达到 3 mm，沿床高聚团尺寸偏析严重。

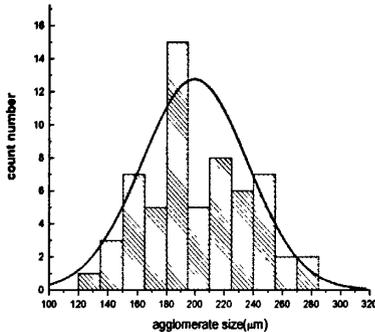


图 3-1 传统流化床中 SiO₂ 床层

顶部聚团尺寸分布直方图

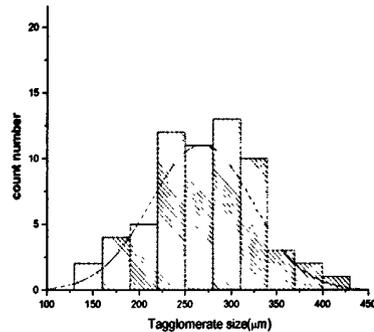


图 3-2 传统流化床中 SiO₂ 床

层中部聚团尺寸分布直方图

3.1.2 纳米 SiO₂ 在磁场流化床中的流化特征和聚团大小

纳米在添加磁性大颗粒磁场流化床中有较高的膨胀比，大聚团都被振动的铁磁颗粒破碎成较均匀的小聚团颗粒，聚团形态如图 3-3 所示。

在磁性颗粒添加量为 40%，磁场强度为 13925 A/m 时表观气速在 0.1132 m/s 左右时，纳米颗粒实现了流态化，整个床层进入了一种均相稳定的流化状态，料面清晰稳定，扬析较少，床层压降达到最高值，床层的聚团直径分布如图 3-4、3-5，床顶部稀相区的聚团尺寸分布在 110-207 μm 之间，平均直径为 155.4 μm，床层中下部流化区的聚团尺寸分布在 125-242 μm 之间，平均直径为 167.6 μm，

最底层为毫米级聚团，直径大约在 0.5-1.0 mm。与传统流化床相比，聚团直径整体偏小，床层聚团大小分布较集中，可见，磁场可以破碎大聚团，减小聚团大小。下面分别讨论在磁场流化床中，不同操作参数对聚团大小的影响。

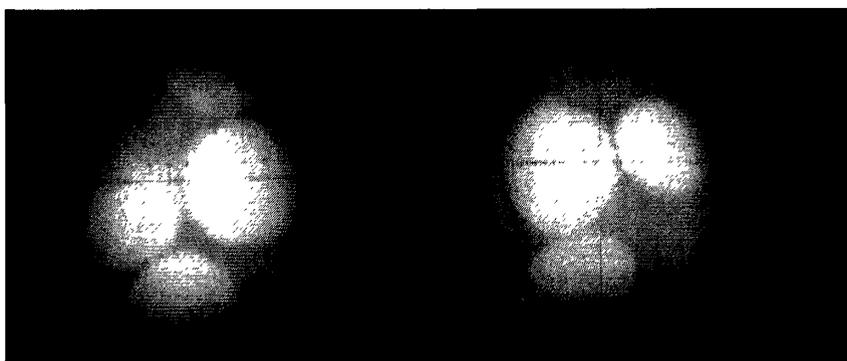


图 3-3 磁场流化床中纳米颗粒聚团的形态

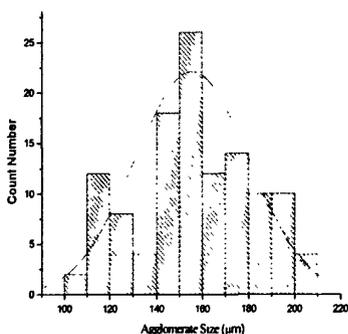


图 3-4 磁场流化床中 SiO₂ 床层

顶部聚团尺寸分布直方图

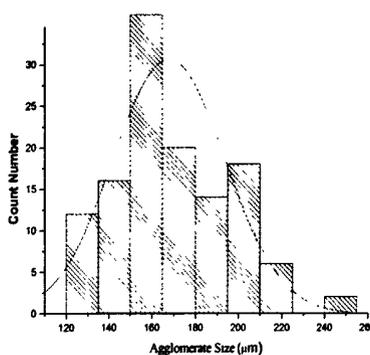
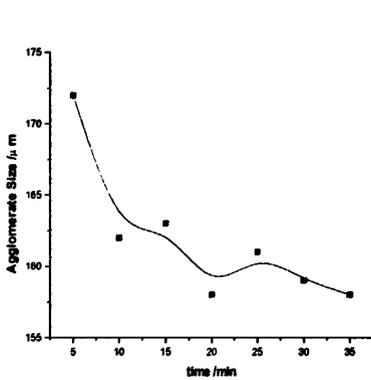
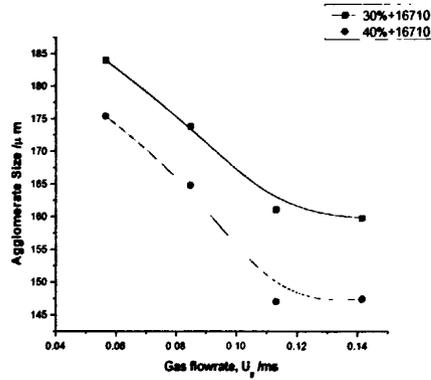


图 3-5 磁场流化床中 SiO₂ 床

层中下部聚团尺寸分布直方图

3.1.2.1 流化时间对聚团的影响

前人研究表明^[93, 104-106]，流化床中聚团的团聚和破碎处在动态平衡中。因此，有必要确定聚团稳定所需要的时间。聚团稳定时间获取后，取样时间应该等于或稍大于聚团稳定的时间。所以，本实验在气速为 0.1132 m/s，磁性颗粒添加量为 40%，磁场强度为 13925 A/m 条件下，在不同时间点测定床层顶部聚团。取样时间点为 5、10、15、20、25、30、35 min。如图 3-6 所示，随着流化时间的延长聚团直径降低，10 min 后基本趋于稳定。流化初期，聚团较大，达到 172 μm，10 min 后降到 162 μm 左右，尺寸分布较窄，并且聚团基本上达到稳定。所以取样时间定为 10min。

图 3-6 SiO₂ 聚团大小随时间的变化图 3-7 SiO₂ 聚团大小随风速的变化

3.1.2.2 表观风速对聚团尺寸的影响

表观风速对聚团的影响颇有争议。一些研究^[86, 95, 107]表明, 聚团大小受风速影响较小; 一些学者^[90, 92]则认为随着风速的增加聚团直径减小。我认为风速是影响团聚的重要因素之一, 在力平衡模型中, 风速是影响碰撞力和曳力的重要参数, 在能量平衡模型中, 风速是影响碰撞能和剪切能的重要参数。所以理清风速对聚团的影响对于了解黏性颗粒的团聚行为和探讨磁场对聚团的团聚和破碎至关重要。本实验在添加量 30%, 40%, 磁场强度为 16710 A/m 下, 研究了风速对聚团平均直径的影响。在风速 0.0566、0.0849、0.1132、0.1415 m/s 下取样, 所取风速点均在流化区, 其聚团平均直径变化如图 3-7 所示。由图可知, 随着风速的增大, 聚团平均直径减小, 0.1132 m/s 时, 达到较小值, 再增大气速, 对直径大小的影响较小。故本文 SiO₂ 的取样风速定为 0.1132m/s。

3.1.2.3 磁性粗颗粒添加量和磁场强度对聚团尺寸的影响

前人研究表明^[18, 108-110], 磁场流化床能够明显地改善流化质量, 它能够有效的抑制流体的返混, 气泡的长大和沟流的发生, 减小流化聚团的尺寸。图 3-8 是在不同磁性颗粒添加量的情况下, 流化聚团直径随着磁场强度的变化, 从图中可以看出, 聚团直径是随着磁场强度的增大而减小, 磁场强度在 8355-11140 A/m 间, 聚团大小略有下降, 11140-13925 间聚团大小下降的比较快, 继续增大磁场强度, 聚团大小下降又趋于缓慢。这是因为磁场强度较小时, 还没有达到流化磁场强度^[108], 不能够破碎最底层的大聚团, 对聚团的影响较小, 当增大到流化磁场强度时, 对聚团的作用明显, 聚团尺寸显著减小。磁场强度太大时, 铁磁性颗粒又会发生凝聚, 减弱磁场的影响。

磁性颗粒添加量越大, 聚团平均直径越小, 从 30%到 40%, 聚团尺寸的差

距最大, 当添加量为 50% 时, 其聚团尺寸变化已不明显, 这里 40% 就是一个临界值。

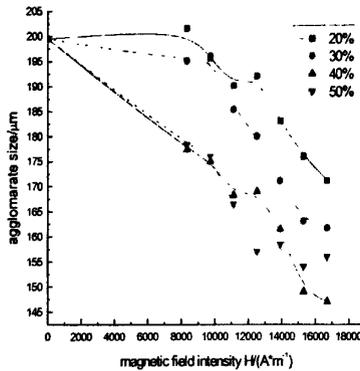


图 3-8 磁场强度和磁性粗颗粒添加量对 SiO₂ 聚团大小的影响

3.2 纳米 ZnO 的聚团大小变化

3.2.1 纳米 ZnO 在传统流化床中的流化特征和聚团大小

在整个实验过程中, 纳米 ZnO 的附壁、扬析现象比较严重, 但当气速增大到 0.14 m/s 时, 整个床层也不能实现正常流态化, 底部仍以固定床形式存在, 但没有像纳米 SiO₂ 那样形成毫米级的大聚团。

在气速为 0.1132 m/s 时, 取床层顶部和中部流化区的聚团测量, 聚团直径分布如图 3-9, 图 3-10。床层顶部稀相区的聚团尺寸在 27.5-187.5 μm 之间, 平均直径为 100.2 μm, 床层中部流化区的聚团尺寸在 29-252.5 μm 之间, 平均直径为 158 μm, 分布范围明显比顶部的宽, 聚团分布也更分散, 床层沿床高聚团尺寸偏析严重。

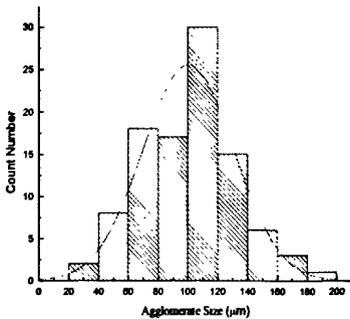


图 3-9 传统流化床中 ZnO 床层顶部聚团尺寸分布直方图

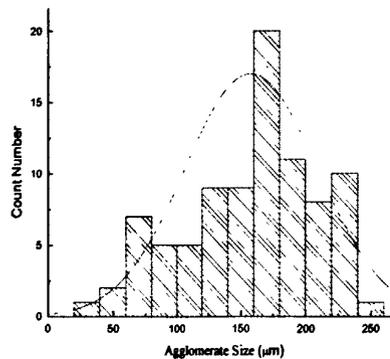


图 3-10 传统流化床中 ZnO 床层中部聚团尺寸分布直方图

3.2.2 纳米 ZnO 在磁场流化床中的流化特征和聚团大小

当磁性颗粒添加量为 50%，磁场强度为 15318 A/m，表观气速在 0.1132 m/s 左右时，整个床层的物料都流化起来，进入了磁稳状态，压降不再变化，床层的聚团直径分布如图 3-11, 3-12。床层顶部稀相区的聚团尺寸分布在 25-167.5 μm 之间，平均直径为 83.8 μm ，床层中下部流化区的聚团尺寸分布在 37.5-205 μm 之间，平均直径为 103.3 μm ，整个床层聚团的平均直径为 93.5 μm ，与传统流化床相比，聚团直径整体偏小，床层聚团大小分布较集中，可见，磁场可以破碎大聚团，减小聚团大小。

下面分别讨论在磁场流化床中，不同操作参数对 ZnO 聚团大小的影响。

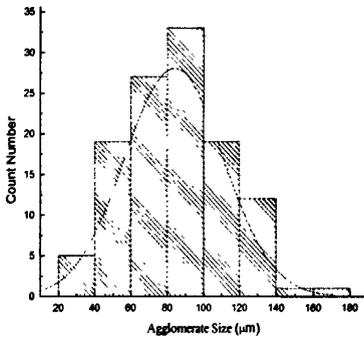


图 3-11 磁场流化床中 ZnO 床层顶部聚团尺寸分布直方图

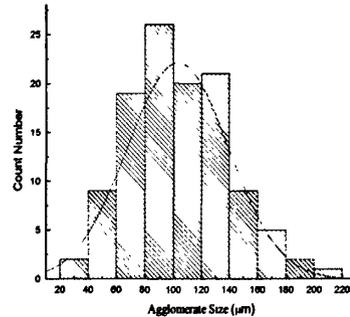


图 3-12 磁场流化床中 ZnO 床层中下部聚团尺寸分布直方图

3.2.2.1 流化时间对聚团的影响

聚团稳定需要时间，所以，本实验在高径比为 1.25，气速为 0.1132 m/s，磁性颗粒添加量为 50%，磁场强度为 16710 A/m 条件下，在不同时间点测定床层顶部聚团，取样时间点为 5、10、15、20、25、30、35 min。如图 3-13 所示，流化后 5 min 左右，聚团基本趋于稳定，随着时间的延长，聚团大小没有明显的变化。所以取样时间定为 5 min。

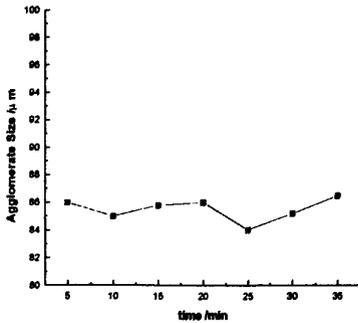


图 3-13 ZnO 聚团大小随时间的变化

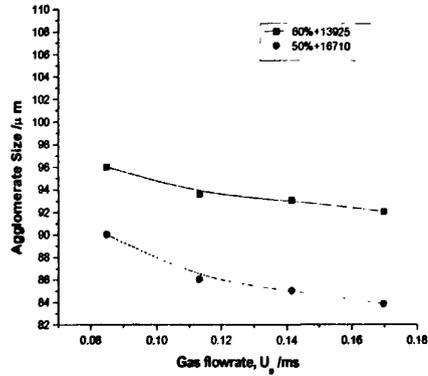


图 3-14 ZnO 聚团大小随流速的变化

3.2.2.2 表观气速对聚团尺寸的影响

表观气速是能量平衡模型中的重要参数。本实验在高径比为 1.25，添加量为 50%、磁场强度为 16710 A/m 和添加量为 60%、磁场强度为 13925 A/m 的条件下研究气速对聚团平均直径的影响。在气速 0.0849、0.1132、0.1415、0.1698 m/s 下取样。其聚团平均直径变化如图 3-14 所示。由图可知，随着气速的增大，聚团平均直径减小，0.1132 m/s 左右时，聚团大小降的最快，继续增大气速，聚团大小也略有下降，但考虑到气速太大，压降变化太快，系统不稳定，误差也会增大。综上得取样气速定为 0.1132 m/s。

3.2.2.3 磁性粗颗粒添加量和磁场强度对聚团尺寸的影响

磁性颗粒添加量为 30%，40%时，即使磁场强度为 16710 A/m，气速达到 0.16 m/s 时，床层也不能完全流化，床层顶部稀相区的聚团在气速为 0.1132 m/s，随磁场强度的变化如图 3-15，聚团大小随着磁场强度的增大而减小，这是因为纳米 ZnO 底部固定床中没有大聚团，微小的粉尘居多，随着磁场强度的增加，流化的区域增多，固定床中的粉末流化到了床层顶部稀相区，使得颗粒聚团平均大小变小，磁场对气泡的破碎作用，也能使颗粒的平均聚团大小变小。

当气速为 0.1132 m/s，大磁性颗粒添加量增加至 50%，60%时，磁场强度为 13925 A/m 时，整个床层的物料都流化起来，进入了磁稳状态，压降不再变化。聚团大小在气速为 0.1132 m/s，随磁场强度的变化如图 3-14，聚团大小随着磁场强度的增大而减小，大磁性颗粒添加量为 60%时，当磁场强度增加至 15318 A/m，聚团大小的下降变的缓慢，因为铁磁性颗粒发生了凝聚，磁场的作用减弱，其破

碎聚团的能力变弱，故聚团的大小变化缓慢。

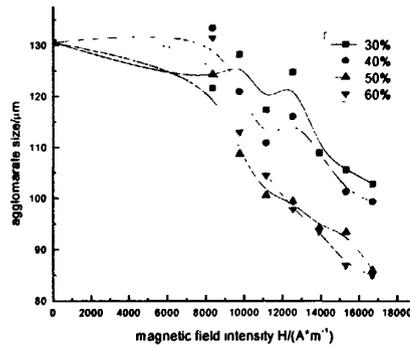


图 3-15 磁场强度和磁性粗颗粒添加量对 ZnO 聚团大小的影响

3.3 纳米 TiO₂ 的聚团大小变化

3.3.1 纳米 TiO₂ 在传统流化床中的流化特征和聚团大小

在传统流化床中，纳米 TiO₂ 床层在低气速时出现活塞，塌落后压降降至最低，床层出现分层现象，且有裂缝和微弱沟流产生，在沟流处可以看到有球形大聚团，床层膨胀比较小；增大气速，床层上部物料开始缓慢流化，但是底部仍以固定床形式存在，在沟流处有球形大聚团生成，在其他区域则是以块状的物料堆积在一起，未实现流态化。继续增大气速，上层物料开始流化并有部分被气流带出，附壁较多，底部仍是固定床。在实验所测的气速范围内，压降没有达到平稳，不能实现流态化。在气速为 0.1132 m/s 时，取床层顶部和中部流化区的聚团测量，聚团直径分布如图 3-16，图 3-17。床层顶部稀相区的聚团尺寸在 100-250 μm 之间，平均直径为 170 μm，床层中部流化区的聚团尺寸在 127.5-317.5 μm 之间，平均直径为 245 μm，分布范围明显比顶部的宽，顶部和中部的聚团分布都很分散，床层沿床高聚团尺寸偏析严重。

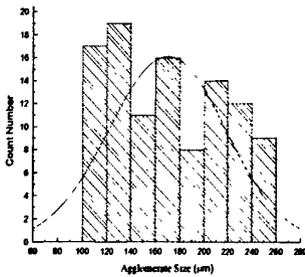


图 3-16 传统流化床中 TiO₂ 床层顶部聚团尺寸分布直方图

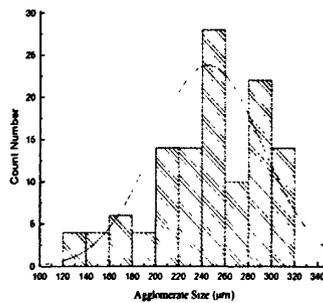


图 3-17 传统流化床中 TiO₂ 床层中部聚团尺寸分布直方图

3.3.2 纳米 TiO₂ 在磁场流化床中的流化特征和聚团大小

当磁性颗粒添加量为 50%，磁场强度为 15318 A/m，表观气速在 0.1132 m/s 左右时，整个床层的物料都流化起来，进入了磁稳状态，压降不再变化，床层的聚团直径分布如图 3-18, 3-19。床层顶部稀相区的聚团尺寸分布在 22.5-295 μm 之间，平均直径为 132.4 μm，床层中下部流化区的聚团尺寸分布在 60-282.5 μm 之间，平均直径为 162.73 μm，整个床层聚团的平均直径为 147.3 μm。与传统流化床相比，聚团直径整体偏小，床层聚团大小分布较均匀。

下面分别讨论在磁场流化床中，不同操作参数对 TiO₂ 聚团大小的影响。

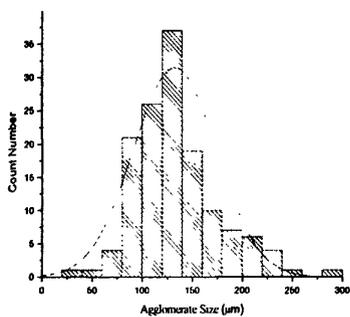


图 3-18 磁场流化床中 TiO₂ 床层顶部聚团尺寸分布直方图

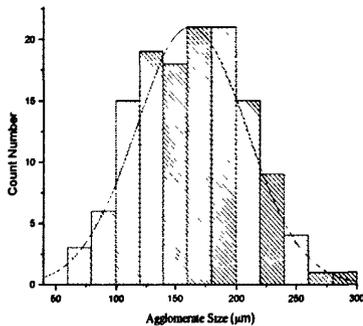
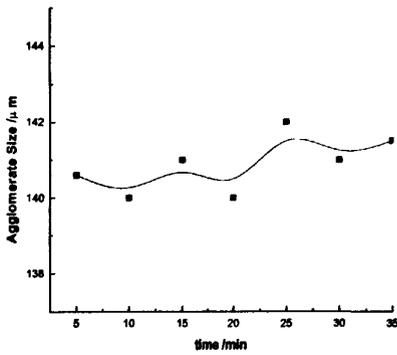
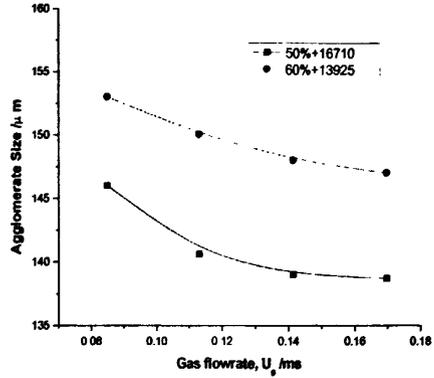


图 3-19 磁场流化床中 TiO₂ 床层中下部聚团尺寸分布直方图

3.3.2.1 流化时间对聚团的影响

本实验在高径比为 1，气速为 0.1132 m/s，磁性颗粒添加量为 50%，磁场强度为 16710 A/m 条件下，在不同时间点测定床层顶部聚团，取样时间点为 5、10、15、20、25、30、35 min。如图 3-20 所示，流化后 5 min 左右，聚团基本趋于稳定，随着时间的延长，聚团大小没有明显的变化，故取样时间定为 5 min。

图 3-20 TiO₂ 聚团大小随时间的变化图 3-21 TiO₂ 聚团大小随气速的变化

3.3.2.2 表观气速对聚团尺寸的影响

表观气速是能量平衡模型中的重要参数。本实验在高径比为 1，添加量为 50%、磁场强度为 16710 A/m 和添加量为 60%、磁场强度为 13925 A/m 的条件下研究气速对聚团平均直径的影响。在气速 0.0849、0.1132、0.1415、0.1698 m/s 下取样。其聚团平均直径变化如图 3-21 所示。由图可知，随着气速的增大，聚团平均直径减小，0.1132 m/s 左右时，聚团大小降的最快，继续增大气速，聚团大小也略有下降，但考虑到气速太大，压降变化太快，系统太不稳定，误差也会增大，综上得取样气速定为 0.1132 m/s。

3.3.2.3 磁性粗颗粒添加量和磁场强度对聚团尺寸的影响

磁性颗粒添加量为 30%，40%时，即使磁场强度为 16710 A/m，气速达到 0.16 m/s 时，床层也不能完全流化，床层顶部稀相区的聚团在气速为 0.1132 m/s，随磁场强度的变化如图 3-22，聚团大小随着磁场强度的增大而增大，这是因为未流化时，纳米 TiO₂ 底部是大聚团和块状物料混合的固定床，随着磁场强度的增加，磁场能的作用使得固定床中部分大聚团和块状物料流化，从而增加聚团平均尺寸。

当添加量为 50%，磁场强度在 8355-13925 A/m 间，由于床层未流化，聚团大小随着磁场强度的增大而增大，当磁场强度增大至 15318 A/m，床层开始流化，继续增大磁场强度，聚团大小因为磁场能的破碎作用而变小。

当添加量为 60%，磁场强度在 8355-13925 A/m 间，由于床层未流化，聚团大小随着磁场强度的增大而增大，当磁场强度超过 13925 A/m 时，床层开始流化，继续增大磁场强度，聚团大小因为磁场能的破碎作用而变小，但由于添加量过大，磁性颗粒发生部分凝聚，反而削弱了磁场能的作用，使得聚团尺寸的变化缓慢。

所以最佳参数定为 50%，15318 A/m 或 60%，13925 A/m。

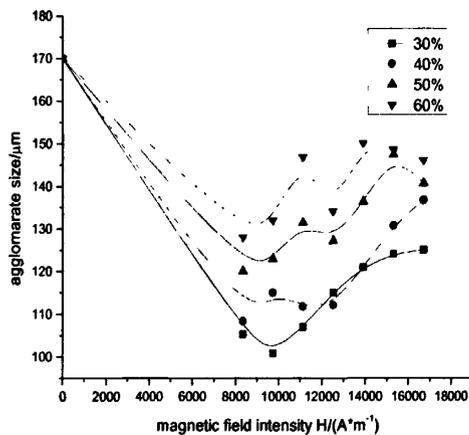


图 3-22 磁场强度和磁性粗颗粒添加量对 TiO₂ 聚团大小的影响

第四章 粘性颗粒磁场流化床中的能量平衡模型

4.1 模型的导出

在磁场流化床中，作用于聚团的能量主要是相应的力而引起的，故在模拟能量平衡方程之前，先做如下假设：

(1) 聚团是具有相同尺寸的球形体；

(2) 忽略扬析和壁面效应；

(3) 不考虑静电力的影响；

(4) 实验前对物料进行干燥，以及空气经过硅胶除湿，不考虑液体桥力，内聚力以范德华力起主要作用。

流化床中，聚团受到碰撞能、有效磁场能、黏性能和层流剪切能的作用，平衡时，有：

碰撞能+有效磁场能+剪切能=粘性能

$$E_{col} + E_{mag} + E_{lam} = E_{coh} \quad (4-1)$$

4.1.1 碰撞能

根据 Zhou 和 Li^[92, 93]模型，考虑两聚团在同一方向上对心相碰，假定聚团为弹性体，且聚团 2 对聚团 1 的相对碰撞速度为 V ，根据 Timoshenko 和 Goodier^[111]的弹性理论，碰撞时的最大压缩位移 α 为

$$\alpha_{max} = \left(\frac{5 V^2}{4 n n_1} \right)^{2/5} \quad (4-2)$$

式(4-2)中 n 、 n_1 分别为

$$n = \sqrt{\frac{8}{9\pi^2(k_1 + k_2)^2} \frac{d_{a1}d_{a2}}{d_{a1} + d_{a2}}} \quad (4-3)$$

$$n_1 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \quad (4-4)$$

式(4-4)中 m_1 、 m_2 分别为聚团“1”和聚团“2”的质量。 d_{a1} 、 d_{a2} 分别为聚团“1”和聚团“2”的直径，假设聚团直径相等， $d_{a1} = d_{a2} = d_a$ 。式(4-3)中 k 为泊松比 ν 和杨氏模量 E 的函数，为

$$k = \frac{1 - \nu^2}{\pi E} \quad (4-5)$$

由于聚团“1”与聚团“2”的性质相同,则 $k_1=k_2=k$,通过测量泊松比和杨氏模量,可计算 k 值。本文没做特殊实验,根据 Horio et al^[112]的假设 k 取 $3 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ 。

根据假设 $m_1 = m_2 = m = \frac{1}{6} \pi d_a^3 \rho_a$, $d_{a1} = d_{a2} = d_a$, 将式(4-4)、(4-5)代入式(4-2), 可得,

$$\alpha_{\max} = \left(0.313V^2 \pi^2 k \rho_a\right)^{2/5} d_a \quad (4-6)$$

聚团“1”和聚团“2”之间的碰撞力为

$$F_{col} = n\alpha^{3/2} \quad (4-7)$$

聚团碰撞时有可能加速或减速运动, 则碰撞能为

$$E_{col} = \int_0^{\alpha_{\max}} F_{col} d\alpha \quad (4-8)$$

将式(4-6)和(4-7)代入(4-8)可得,

$$E_{col} = \frac{1}{24} \pi \rho_a d_a^3 V^2 \quad (4-9)$$

相对碰撞速度由下列关联式估算^[112]

$$V = \left(1.5 \bar{P}_{s,n} D_b g \varepsilon_b\right)^{1/2} \quad (4-10)$$

式中 $\bar{P}_{s,n}$ 为非粘性体系的无因次颗粒平均压力, 其值为 $\bar{P}_{s,n} \approx 0.077$ 。 D_b 为流化床中气泡直径, 按下式计算^[113]

$$D_b = 0.652 \left[A_t (u_g - u_{mf}) \right]^{2/3} \quad (4-11)$$

式中 A_t 为床横截面积。

u_{mf} 为最小流化速度,由实验值给出。

ε_b 为床层空隙率。一般在0.4~0.55之间, 本文取0.5。

4.1.2 有效磁场能

许多文献报道过,磁场的引入能有效的改善流化质量^[118, 114]。由于本课题中研究对象是非磁性颗粒,不受磁场能的直接作用,故定义因磁场的引入而引起非磁性纳米颗粒聚团大小变化的能量为有效磁场能。

影响有效磁场能的因素:

由实验可知,磁场流化床中,磁场强度,磁性颗粒添加量对床层聚团大小有影响;磁场中添加的磁性颗粒和运动中的聚团碰撞可以破碎纳米颗粒聚团,由于磁性颗粒是刚性球体,且质量远大于纳米颗粒聚团,故纳米颗粒聚团质量越大,速度越大,其更容易被破碎,质量又与密度和直径有关,故聚团大小与聚团的密度,直径和相对碰撞速度有关。

因此,影响有效磁场能的因素有:磁场强度 H , 磁性颗粒添加量 x , 聚团密度 ρ_a , 聚团直径 d_a , 聚团相对碰撞速度 V 。由于量纲的需要, 还应有真空磁导率 μ_0 。据此可以写成一般的不定函数形式:

$$E_{mag}=F(H, x, \rho_a, d_a, V, \mu_0)$$

上面的关系可以用幂函数表示, 即

$$E_{mag}^2 = K * \mu_0^p * x^i * H^j * \rho_a^e * d_a^f * V^q$$

两端的量纲为:

$$(T^*A^*m^2)^s(kg^*m^2*s^{-2})^{2-s}=(T^*m^*A^{-1})^p(A^*m^{-1})^j(kg^*m^{-3})^e(m)^f(m*s^{-1})^q$$

根据量纲一致性的原则, 上式等号两侧各基本量纲的指数必然相等, 所以有以下等式:

$$p=s$$

$$j-p=s$$

$$e=2-s$$

$$q=2(2-s)$$

$$p-j-3e+f+q=4$$

得出

$$\begin{aligned} E_{mag}^2 &= K' (\mu_0 H^2 x d_a^3)^s * (0.5 \rho_a d_a^3 V^2)^{2-s} \\ &= K'' (\mu_0 H^2 x V')^s * (0.5 \rho_a V' V^2)^{2-s} \end{aligned} \quad (4-12)$$

$$\text{即 } E_{mag} = K''' (\mu_0 H^2 x V')^{\frac{s}{2}} * (0.5 \rho_a V' V^2)^{\frac{2-s}{2}} \quad (4-13)$$

式中 $\mu_0 H^2 x V'$ 代表的是单个聚团体积的铁磁体所含的磁场能, $0.5 \rho_a V' V^2$ 代表的是单个聚团的动能。

$$\text{令 } E_{mag} = K''' A_1^{\frac{s}{2}} * B_1^{\frac{2-s}{2}} \quad E_{coh} - E_{col} - E_{lam} = C_1$$

则平衡方程(4-1)可化为:

$$K''' A_1^{\frac{s}{2}} * B_1^{\frac{2-s}{2}} = C_1$$

$$\text{两边对数, 化简得: } \lg \frac{C_1}{B} = \lg K''' + \frac{\lg A_1 / B_1}{2} s$$

其中, 根据一定的参数和所测的聚团值可以算出 A_1 、 B_1 、 C_1 的值。

因此可在对数坐标 $\lg \frac{C_1}{B_1} - \frac{1}{2} \lg \frac{A_1}{B_1}$ 中做出线性关系图 (图 4-1),

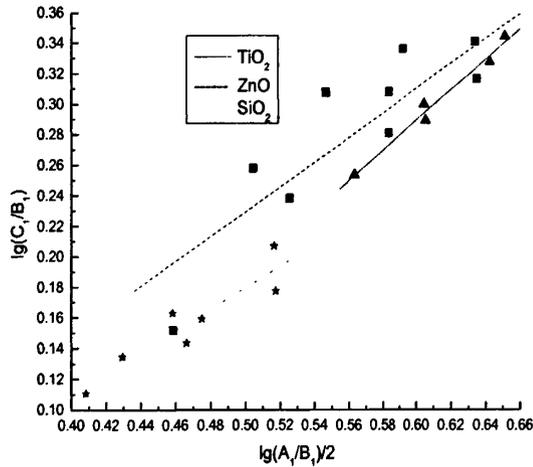


图 4-1 lg(C₁/B₁)-0.5lg(A₁/B₁)的线性关系图

线性回归后可得到纳米颗粒 SiO₂、TiO₂ 和 ZnO 的 s、K^m值分别为 0.8331, 0.5846; 1.0722, 0.4414; 0.9436, 0.5570。

4.1.3 黏性能

聚团在碰撞过程中分裂成大小不等的两部分,但两部分在床中的平均有效体积是相等的,为简化模型我们假设聚团破碎成体积相等的两部分。聚团要破碎必须克服聚团的抗张强度,即克服黏性能 E_{coh} ,可由下式计算,

$$E_{coh} = \int_{z_0}^z \frac{\pi}{4} d_a^2 \sigma_i d\delta \quad (4-14)$$

其中, σ_i 为聚团的抗张强度, δ 为破碎时两聚团的位移, z_0 为两相邻颗粒的最初距离, z 为聚团间抗张强度起作用的最大距离。

假设聚团间力是通过颗粒传输的,根据Morooka^[94]和Rumpf^[115]的理论研究,聚团的最大抗张强度为,

$$\sigma_i = \frac{1 - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} \cdot \frac{F_c}{d_p^2} \quad (4-15)$$

其中, ε_a 为聚团内部空隙率, F_c 为单点接触时颗粒间的作用力。

使颗粒聚集成团的内部力主要有:范德华力、静电力、液体桥力和机械力(由静摩擦或不规则颗粒的交联产生)。在不同的条件下,不同的力起不同的作用。本实验中,以干燥的空气作为流化气体,黏性力主要为范德华力。根据Israelachvili^[116]的分子及表面间力的理论或Derjaguin^[117]近似两个球形颗粒之间的范德华力为,

$$F_{van} = \frac{A}{12\delta^2} \frac{d_{p1}d_{p2}}{d_{p1} + d_{p2}} \quad (4-16)$$

其中, d_{p1} 、 d_{p2} 分别为两颗粒的直径, 前已假设颗粒直径相等, $d_p = d_{p1} = d_{p2}$ 。 H 为Hamaker常数。考虑颗粒间接触点数量, 实际颗粒间的范德华力^[90, 118]为:

$$F_c = nF_{van} = 1.61 \frac{Ad_p}{24\delta^2} \quad (4-17)$$

将式(4-15)、(4-17)分别代入式(4-14)可得, 黏性能为:

$$\begin{aligned} E_{coh} &= \int_{z_0}^{\infty} \frac{\pi}{4} d_a^2 \frac{Ad_p}{24\delta^2} 1.61 \frac{1-\varepsilon_a}{\varepsilon_a} \frac{1}{d_p^2} d\delta \\ &= \frac{\pi}{96} d_a^2 1.61 \frac{1-\varepsilon_a}{\varepsilon_a} \frac{A}{d_p} \left(\frac{1}{Z_0} - \frac{1}{Z} \right) \end{aligned} \quad (4-18)$$

因为 Z 远大于 Z_0 , 所以黏性能可化为,

$$\begin{aligned} E_{coh} &= \int_{z_0}^{\infty} \frac{\pi}{4} d_a^2 \frac{Ad_p}{24\delta^2} 1.61 \frac{1-\varepsilon_a}{\varepsilon_a} \frac{1}{d_p^2} d\delta \\ &= \frac{\pi}{96} d_a^2 1.61 \frac{1-\varepsilon_a}{\varepsilon_a} \frac{A}{d_p} \frac{1}{Z_0} \end{aligned} \quad (4-19)$$

根据Zhou and Li^[92]的假设, 聚团空隙率 ε_a 为,

$$\varepsilon_a = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_p} \quad (4-20)$$

式中 ρ_p 为颗粒的原生密度, 根据Zhou and Li^[92]实验结果, 聚团密度取 $\rho_a = 1.15\rho_b$, 其中 ρ_b 是松堆密度。计算得到SiO₂的聚团空隙率为0.961, TiO₂的聚团空隙率为0.922, ZnO的聚团空隙率为0.930。

颗粒或聚团间的距离在 $1.5 \sim 4.0 \times 10^{-10}$ m范围内^[112], 一般情况下, 两相邻颗粒的最初距离 Z_0 都取 4.0×10^{-10} m。

Hamaker常数 A 由下式^[116]计算

$$A = A_0 + A_v = \frac{3}{4} BT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + \varepsilon_0} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(N_1^2 - N_0^2)^2}{(N_1^2 + N_0^2)^{3/2}} \quad (4-21)$$

其中, B 为Boltzmann常数, 其值为 $B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K, h 为Planck常数, 其值为 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J·s, T 为绝对温度(K), ε_1 为物料的介电常数, ε_0 是在真空中相互作用的介电常数, N_1 为物料的折射率, N_0 是真空中相互作用的折射率, ν_e 为UV吸附频率, 其值为 $\nu_e = 3.0 \times 10^{15}$ s⁻¹。

查得介电常数和折射率, 代入式(4-21)可得物料的Hamaker常数 A , 见表4-1。

表4-1 常温下纳米颗粒的介电常数、折射率及Hamaker常数

nano-particles	ϵ_1	N_1	$A \times 10^{-20} (\text{J})$
SiO ₂	3.7	1.5442	8.22
TiO ₂	40-60	2.493	39.73
ZnO	1.6-2.6	1.9	17.9

4.1.4 流体剪切能

在流化床中,流体的流型由雷诺数 ($Re = \frac{du\rho}{\mu}$) 确定,在气速为0.1132 m/s时,

纳米颗粒SiO₂、TiO₂、ZnO的雷诺数为379,其数值都在0.2和500之间,故其流型间于滞流和湍流之间,其剪切力^[119]为:

$$F_{drag} = \frac{\pi}{8} \left[2.25 + 0.36 (\text{Re} \epsilon_a^{-n})^{0.37} \right]^{3.45} \rho_f^{-0.07} \mu_f^{1.07} (u_g d_a \epsilon_a^{-n})^{0.93} \quad (4-22)$$

流体所产生的剪切能为:

$$E_{drag} = 2 \int_0^{Z_0+\alpha} F_{drag} d\delta \quad (4-23)$$

在流化床体系中,对于特定的聚团,剪切力为常数,并且 $Z_0 \ll \alpha$ 将式(4-22)代入式(4-23)得,

$$E_{drag} = \frac{\pi}{4} \left[2.25 + 0.36 (\text{Re} \epsilon_a^{-n})^{0.37} \right]^{3.45} \rho_f^{-0.07} \mu_f^{1.07} (u_g d_a \epsilon_a^{-n})^{0.93} \alpha \quad (4-24)$$

$$\alpha = \left(\frac{5}{16} V^2 \pi^2 k \rho_a \right)^{2/5} d_a \quad (4-25)$$

其中, μ_f 为流体的粘度, ρ_f 为流体密度, n 为 R-Z 指数,对 SiO₂, TiO₂, ZnO 估算取 4, k 为泊松比和弹性模量的函数,取 $3.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1[92,93]}$ 。

综上所述,将式(4-9)、(4-13)、(4-19)、(4-24)、(4-25)代入式(4-1)得

$$\frac{\pi}{96} d_a^2 1.61 \frac{1-\epsilon_a}{\epsilon_a} \frac{A}{d_p} \frac{1}{Z_0} = \frac{1}{24} \pi \rho_a d_a^3 V^2 + K'' (\mu_0 H^2 x V')^{\frac{5}{2}} * (0.5 \rho_a V' V^2)^{\frac{2-s}{2}} + \frac{\pi}{4} \left[2.25 + 0.36 (\text{Re} \epsilon_a^{-n})^{0.37} \right]^{3.45} \rho_f^{-0.07} \mu_f^{1.07} (u_g d_a \epsilon_a^{-n})^{0.93} \left(\frac{5}{16} V^2 \pi^2 k \rho_a \right)^{2/5} d_a \quad (4-26)$$

将实验中各参数代入上式,用试差法可估得聚团尺寸。

4.2 结果和讨论

4.2.1 能量方程的分析

对所得能量方程进行分析，令： $y = E_{col} + E_{mag} + E_{lam} - E_{coh}$ ，则

$$\frac{y}{d_a^{1.93}} = \left[\frac{1}{24} \pi \rho_a V^2 + 0.523 K^m (\mu_0 H^2 x)^{\frac{s}{2}} * (0.5 \rho_a V^2)^{\frac{2-s}{2}} \right] d_a^{1.07} - \left(\frac{\pi}{96} 1.61 \frac{1 - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} \frac{H}{d_p} \frac{1}{Z_0} \right) d_a^{0.07} + \frac{\pi}{4} \left[2.25 + 0.36 \left(\frac{d_i u_g \rho_f}{\mu_f} \varepsilon_a^{-n} \right)^{0.37} \right]^{3.45} \rho_f^{-0.07} \mu_f^{1.07} (u_g \varepsilon_a^{-n})^{0.93} \left(\frac{5}{16} V^2 \pi^2 k \rho_a \right)^{2/5} \quad (4-27)$$

即为 $f(x) = ax^{1.07} + bx^{0.07} + c$ 的形式，其中， $a > 0$ ， $b < 0$ ， $c > 0$ 则

$$f'(x) = 1.07ax^{0.07} + 0.07bx^{-0.93}$$

令 $f'(x) = 0$ ，解得 $x = -0.07b/1.07a$ 。

当 x 属于 $(0, -0.07b/1.07a)$ 时， $f'(x) < 0$ ，知函数为减函数；

当 x 属于 $(-0.07b/1.07a, +\infty)$ 时， $f'(x) > 0$ ，知函数为增函数；

故当 $x = -0.07b/1.07a$ 时，函数取最小值。

因为 $f(0) = c > 0$ ，若 $f(-0.07b/1.07a) > 0$ ，则方程(4-26)无实根，这表明破碎聚团的能量不如团聚聚团的能量大，不足于破碎聚团，从而得不到稳恒状态的聚团。

若 $f(-0.07b/1.07a) = 0$ ，则方程(4-26)有两个相同的实根，此实根即为碰撞后的动态平衡时的值，即为稳恒状态下的聚团尺寸。

若 $f(-0.07b/1.07a) < 0$ ，则方程(4-26)有两个实根，这表明存在稳恒聚团尺寸，但有一个实根小于 10^{-15} ，可以忽略，另一根即为稳恒聚团尺寸。

将 $x = -0.07b/1.07a$ 带入函数 $f(x)$ 中得：

$$\begin{aligned} f(-0.07b/1.07a) &= -0.772a^{-0.07} (-b)^{1.07} + c \\ &= -0.772 \left[\frac{1}{24} \pi \rho_a V^2 + 0.523 K^m (\mu_0 H^2 x)^{\frac{s}{2}} * (0.5 \rho_a V^2)^{\frac{2-s}{2}} \right]^{-0.07} \left(\frac{\pi}{96} 1.61 \frac{1 - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} \frac{A}{d_p} \frac{1}{Z_0} \right)^{1.07} \\ &+ \frac{\pi}{4} \left[2.25 + 0.36 \left(\frac{d_i u_g \rho_f}{\mu_f} \varepsilon_a^{-n} \right)^{0.37} \right]^{3.45} \rho_f^{-0.07} \mu_f^{1.07} (u_g \varepsilon_a^{-n})^{0.93} \left(\frac{5}{16} V^2 \pi^2 k \rho_a \right)^{2/5} \end{aligned} \quad (4-28)$$

令 $\gamma = f(-0.07b/1.07a)$ 则有

$\gamma \leq 0$ ，聚团碰撞可以达到动态平衡，存在稳恒聚团尺寸。

$\gamma > 0$ ，聚团碰撞达不到平衡状态，不存在稳恒聚团尺寸。

当 γ 小于零时， γ 的绝对值代表粘性能与其他三能加值差的最大值， γ 的绝对值越小，聚团就更容易达到稳恒尺寸，如果 γ 的绝对值过大，流化床中的聚团就会极难破碎，从而影响流化。所以我们希望 γ 小于零并且 γ 的绝对值越小越好。

当 γ 小于零时, γ 值的主要影响因素有以下几点:

由于 $[\frac{1}{24}\pi\rho_a V^2 + 0.523K^m(\mu_0 H^2 x)^{\frac{s}{2}} * (0.5\rho_a V^2)^{\frac{2-s}{2}}]^{0.07}$ 值变化不大, 由式

(4-28)可知, 影响 γ 值的主要因素是聚团空隙率 ϵ_a 、原生粒径 d_p 、流体密度 ρ_f 和流体粘度 μ_f 、聚团相对碰撞速度 V

(1) 流体密度 ρ_f 和流体粘度 μ_f

选用密度较大和粘度较大的流体, 均可使 γ 的绝对值减小。

(2) 表观气速 u_g 或聚团相对碰撞速度 V

由式 (4-28) 知 γ 的绝对值随表观气速 u_g 或聚团相对碰撞速度 V 值的增大而减小, 而聚团相对碰撞速度 V 与流化床中表观气速有关, 表观气速越大, 聚团相对碰撞速度 V 越大, 因此, 增大表观气速, 可使 γ 的绝对值减小。

(3) 聚团密度 ρ_a 和聚团空隙率 ϵ_a

由式 (4-20) 知, 聚团空隙率 ϵ_a 与聚团密度 ρ_a 和颗粒密度 ρ_p 有关, 带入式 (4-20), 对确定的物料, 颗粒密度一定, 经计算, 聚团空隙率越大, 聚团密度越小, γ 的绝对值就越小。

4.2.2 三种颗粒聚团的实验值和估算值的比较

磁场流化床中影响聚团大小的因素很多, 但对于给定物料和流化床, 流化气速和磁场参数是影响聚团大小的最主要参数, 由于气速太大时, 床层不稳定, 误差较大, 磁场参数中磁场强度的影响大于磁性颗粒添加量, 故这里只讨论磁场强度的变化, 将前面介绍的最佳参数代入, 求的三种颗粒聚团估算值图4-2至4-4。

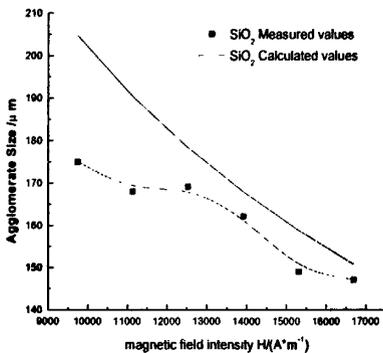


图 4-2 磁性颗粒为 40% 时 SiO₂ 聚团的实验值和估算值

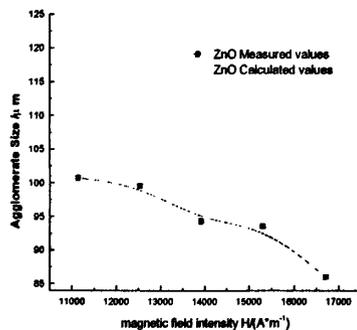


图 4-3 磁性颗粒为 50% 时 ZnO 聚团的实验值和估算值

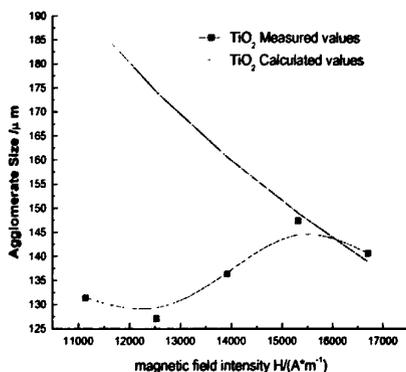


图 4-4 磁性颗粒为 50%时 TiO_2 聚团的实验值和估算值

从图 4-2 至 4-4 可以看出，聚团大小的计算值随着磁场强度的增大而减小，在磁性颗粒添加量为 40%时， SiO_2 在 $H=12533\sim 16710$ A/m 范围内聚团大小的计算值和实验值有很好的 consistency，误差较小；在磁性颗粒添加量为 50%时， TiO_2 和 ZnO 的计算值和实验值较一致的范围分别是 $15318\sim 16710$ A/m， $13925\sim 16710$ A/m。这是因为 TiO_2 和 ZnO 这两种纳米颗粒较难流化，都在磁性颗粒添加量为 50%，磁场强度达到 15318 A/m 时才开始流化。

综上所述，该模型能较好的预测这三种纳米颗粒在磁场流化床中床层流化后的聚团尺寸，模型预测值与实验结果具有良好的一致性。

4.3 团聚与破碎原因分析

4.3.1 团聚原因分析

团聚现象是纳米粉体制备及收集过程中的一个难题，目前已经得到了越来越多有关人士的重视。纳米颗粒由于粒度小，表面原子比例大，比表面积大，表面能大，处于能量不稳定状态^[46]，因而很容易凝聚，团聚，形成二次粒子，使粒子粒径变大，失去纳米颗粒所具备的特性，给纳米粉体的制备和保存带来了很大困难。造成纳米颗粒团聚的因素很多，归纳起来主要包括以下几个方面：

- (1) 颗粒细化到纳米量级以后，其表面积了大量的正电荷或负电荷！颗粒形状极不规则造成表面电荷的聚集，使粒子极不稳定，因而易发生团聚^[120]。
- (2) 纳米颗粒的表面积大，表面能高，处于能量的不稳定状态，很容易发生聚集而达到稳定状态^[121]。
- (3) 纳米颗粒之间的距离极短，相互间的范德华引力远大于自身的重力，因此往往相互吸引而发生团聚^[122]。
- (4) 纳米颗粒之间表面的氢键、化学键的作用也易导致粒子之间的互相吸附而发生团聚^[123]。

(5) 纳米粒子具有特殊的表面结构,其表面缺少邻近配位原子,具有很高的活性,因而很容易发生团聚.颗粒团聚程度可以用团聚系数 $AF(50)$ 表示^[124]

$AF(50)$ =中等尺寸团聚体的直径/微粒的平均当量直径

式中,中等尺寸团聚体的直径即为在粒度分析中50%累计质量的直径.分析上式可知,团聚系数越大,表示粉体的团聚现象越严重.

(6) 自聚团间仍然存在一定粘性力,在流化过程中自聚团物会形成二次团聚物.

综上所述,对纳米颗粒,从力的角度考虑,存在两种团聚状态:软团聚和硬团聚,软团聚主要是由颗粒间的静电力和范德华力所致;硬团聚形成的原因除了静电力和范德华力之外,还存在化学键作用;流化床中主要是软团聚.从流化的过程考虑,纳米颗粒有两种团聚现象,一种是自团聚,形成的团聚物称为一次团聚物.一次团聚物在流化过程中会进一步团聚,形成一种松散的流体力学团聚物,称为二次团聚物.形成一次团聚的主要原因是超细颗粒之间的粘性作用力,主要是范德华力.由一次团聚物在流化过程中形成的二次团聚物一般难以直接观测到,因为它结构松散,停止流化时,通常二次团聚物结构随之解体.二次团聚物的大小可由一次团聚物起始流化速度或模型化方法计算得到^[125].二次团聚物粒径一般约为几百微米.

4.3.2 破碎原因分析

磁场流化床中,磁性大颗粒在磁场中的运动和流体曳力共同作用而使聚团破碎.当添加量少时,磁性大颗粒在磁场中的运动不足以破碎所有的较大聚团成为小聚团,因此,流化性能改善不很显著;随添加量增加到一定程度,所有的较大聚团在床的中下部被破碎,以小聚团的形式流化,床上部的小聚团相互碰撞,可能再次聚集,下沉到床的中下部后被运动的磁性大颗粒破碎.从而,整个床层能以小聚团的形式流化.

磁化的颗粒之间存在着内聚力,此力限制了气泡的形成和长大,并认为无气泡时床中的磁力线分布均匀,处于磁稳状态;当床中有气泡时,必将导致原来均匀的磁力线弯曲变形,如图2-1所示,此时气泡周围的磁场是不均匀的,弯曲的磁力线有恢复成原来均匀、平行、稳定状态的趋势,继而出现指向气泡的磁场力,且磁场力的方向指向气泡中心,它将有利于防止气泡的形成和长大.

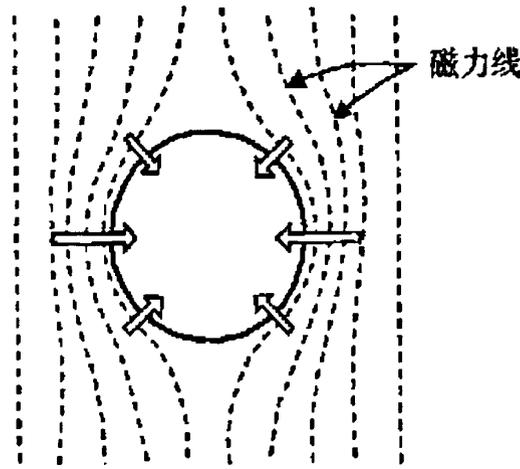


图 4-4 磁场流化床中的抑制气泡产生的磁场力

本文主要讨论聚团所受能量导致的聚团破碎由前面的可知

$$\text{若 } E_{\text{col}} + E_{\text{mag}} + E_{\text{lam}} > E_{\text{coh}} \quad (4-29)$$

则，聚团会破碎。根据此准则，可以得到影响聚团破碎的主要因素。

由前函数知，式(4-29)可化为：

$$ax^{1.07} + bx^{0.07} + c > 0$$

化简得：

$$\frac{ax + \frac{c}{x^{0.07}}}{-b} > 1$$

定义 G 来表征聚团破碎的可能性或概率：

$$G = \frac{ax + \frac{c}{x^{0.07}}}{-b} \quad (4-30)$$

$G > 1$ ，意味着聚团所受的破碎能大于团聚能。而且 G 值越高，聚团破碎的可能性越大。 $G < 1$ 表示聚团不会发生破碎。

当 $x^{0.07} = 0.0001^{0.07} = 0.525$ ，G 值误差不会超过 3%，为了更好的讨论 G 值大小，文中令 $x^{0.07} = 0.525$ ，带入 $x^{0.07}$ 值和前述的 a,b,c 值，整理后得到：

$$G = \frac{\left[\frac{1}{24} \pi \rho_a V^2 + 0.523 K^m (\mu_0 H^2 x)^{\frac{5}{2}} * (0.5 \rho_a V^2)^{\frac{2-s}{2}} \right] d_a + 1.905c}{\frac{1.61\pi(1-\epsilon_a)A}{96\epsilon_a d_p Z_0}} \quad (4-31)$$

$$c = \frac{\pi}{4} [2.25 + 0.36(R_g \varepsilon_a^{-n})^{0.37}]^{3.45} \rho_f^{-0.07} \mu_f^{1.07} (u_g \varepsilon_a^{-n})^{0.93} \left(\frac{5}{16} V^2 \pi^2 k \rho_a\right)^{0.4}$$

其中

由式(4-31)可知, 下列因素将使聚团变的更不稳定, 即易破碎:

- (1) 大的聚团直径 d_a ; 大的颗粒直径 d_p ;
- (2) 较高的流体速度;
- (3) 较大的磁场强度和磁性颗粒添加量;
- (4) 松散的聚团堆积, 即较大的聚团空隙率 ε_a ;
- (5) 较弱的颗粒粘附性。

4.4 小结

在粘性颗粒的磁场流化床中, 根据聚团破碎和团聚的能量分析, 提出了能量平衡模型。根据此模型计算了几中纳米颗粒在磁场流化床中的聚团大小, 计算结果与实测的聚团大小较一致。

第五章 结论

本文考察了 SiO_2 、 ZnO 和 TiO_2 三种非磁性纳米颗粒在磁场流化床中的流化性能,并详细的研究了三种纳米颗粒的流化聚团大小及其分布,通过对实验数据的分析和理论模型的研究得到以下主要结论:

1 纳米颗粒由于粒径较小,而使得粒间作用力巨大,在传统流化床中难以实现“正常”流化,在低气速下易形成活塞、沟流、大聚团等不良流化现象,气速增大后床层出现分层,发生鼓泡和扬析,压降波动频繁剧烈,固定床较高。

2 外加磁场的加入可以改善非磁性纳米颗粒的流化性能,纳米 SiO_2 的流化性能改善明显,聚团尺寸减小且较均匀,磁场参数为 13925 A/m, 40%时的流化床顶部聚团尺寸为 155.4 μm ,比传统流化床要小 40 μm ,中部聚团尺寸为 167.5 μm ,比传统流化床要小 90 μm ,且其分布都要比传统流化床窄。 ZnO 及 TiO_2 的流化性能改善不是很理想,添加量 50 %,磁场强度 15318 A/m 时 ZnO 和 TiO_2 流化较好,聚团大小和分布都得到改善。

3 本文考察了操作条件对纳米颗粒聚团的影响,包括流化时间、表观气速和磁场参数。实验发现, SiO_2 在流化 10 min 后聚团逐步稳定,而 ZnO 、 TiO_2 在流化 5 min 聚团就逐渐稳定;流化气速对聚团大小的影响比较大,高气速可以加强颗粒与颗粒、聚团与聚团间的碰撞,促进聚团的破碎,同时也会给系统带来误差和混乱,这里最佳气速取 0.1132 m/s 磁场参数对聚团大小的影响较复杂,磁场线可以破碎气泡,添加的磁性颗粒的运动可以破碎聚团,但同时添加的磁性颗粒会增加部分压降,磁场强度过大还会带来磁性颗粒的凝聚,从而消弱磁场对聚团的影响。 SiO_2 在磁场强度为 16710 A/m,添加量为 40%时为最佳磁场参数,添加量超过 40%时,大磁场强度会带来磁性颗粒的凝聚。 ZnO 及 TiO_2 的最佳磁场参数为 16710 A/m, 50 %或 15318 A/m, 60%。

4 通过对流化床内颗粒聚团所受能量的分析,给出了判断磁场下颗粒聚团的能量平衡模型,并对三种纳米颗粒在磁场流化床中的聚团的尺寸进行了预测。据此模型计算了几种粘性颗粒在磁场流化床中形成的聚团大小,计算结果与床层流化后实测的聚团大小较接近。

5 通过对能量平衡模型的分析,得到了聚团或颗粒团聚与破碎的准则。并进一步分析了聚团团聚与破碎的可能性。在磁场流化床中,不同大小的聚团相互碰撞,

时分离、破碎还是团聚，取决于粘性颗粒的物性（如颗粒密度、粘性、大小等）、操作条件（如表观气速），磁场强度和磁性颗粒添加量。实验与理论分析均表明，高表观气速，低颗粒粘性，大的磁场强度和磁性颗粒添加量对粘性颗粒聚团流态化比较有利。因此，对给定的粘性颗粒，应尽量选用较高的表观气速、以及在不发生磁性颗粒凝聚的情况下，选用较大的磁场强度和磁性颗粒添加量。

展望

通过本文研究工作,对不同非磁性纳米颗粒在添加磁性大颗粒磁场流化床中的流态化聚团进行了探索研究,发现了一些新现象,取得了一定的进展,但由于实验条件上的限制以及时间的仓促,仍有许多工作有待深入的研究。根据实验过程中的经验与体会,特提出以下建议供进一步研究参考:

1 由于原料的限制,实验只考察了单一粒径的三种纳米颗粒在传统流化床中和添加磁性大颗粒磁场流化床中的聚团大小及其分布,如有条件可考察更多种类以及同种类不同粒径范围的纳米颗粒的流态化聚团。

2 受实验设备的限制,实验中将纳米颗粒聚团从床层中取出后在光学显微镜下观察,这种方法测不到床层最底部的聚团,并且这对聚团的形状和大小都会有一定的影响,但目前还没有完全解决这些困难的方法,取样和测样方法还有待改进。

本文建立了预测磁场流化床中,非磁性纳米颗粒聚团大小的能量平衡模型,并进一步分析了聚团团聚与破碎的可能性,但是对磁场流化床中纳米颗粒聚团的破碎与团聚作用机理还有待更深层次的研究,添加的磁性大颗粒在其中运动也有待进一步研究。

符号说明

A	Hamaker 常数, J
A_t	流化床横截面积, m^2
B	Boltzmann 常数, J/K
C_D	曳力系数
d_a	聚团直径, m
d_{ac}	聚团直径的计算值, m
d_{ac}	聚团直径的实验值, m
d_{ai}	聚团 i 的直径 ($i=1,2$), m
d_b	气泡直径, m
$d_{b,max}$	流化床中最大气泡直径, m
d_p	颗粒直径, m
D	床体内径, m
D_b	流化床中气泡直径, m
E_{coh}	聚团黏性能, J
E_{col}	聚团碰撞能, J
E_{drag}	流体剪切能, J
E_{mag}	聚团磁场能, J
F_b	气泡对针状物的作用力, N
F_c	颗粒间作用力, N
F_d	曳力, N
F_g	重力, N
F_h	磁场力, N
F_p	流体对针状物的浮力, N
F_{col}	聚团间碰撞力, N
F_{drag}	流体拽力, N
F_{van}	范德华力, N
g	重力加速度, m/s^2
h_0	静床高度, m
h	Planck 常数, $J \cdot s$
H	磁场强度, A/m
H_d	空穴的退磁强度, A/m
k	泊松比与杨氏模量的函数, Pa^{-1}

H_{mf}	初始流化状态下总床高, m
K	式 (1-1) 的磁力系数
K_H	式 (1-2) 的磁力系数
l	针状物的长度, m
n	R-Z 指数, 无因次数
N_m	Rosensweig 提出的量纲 1 准则数
N_v	Rosensweig 提出的量纲 1 准则数
N_1	物料的折射率
$\bar{P}_{s,n}$	非粘性体系的无因次颗粒平均压力
r_s	针状物底面圆的半径, m
u_g	表观气速, m/s
u_{mf}	最小流化速度, m/s
U_{mb}	最小鼓泡速度, m/s
U_t	终端速度, m/s
V	聚团相对速度, m/s
V'	单个聚团的体积, m^3
W	颗粒的浮重, N
W_b	颗粒床层总质量, N
x	磁性大颗粒的体积分率
Z_0	相邻聚团的初始距离, m
Z	聚团间抗张强度起作用的最大距离, m
α	聚团碰撞时压缩位移, m
α_{max}	聚团碰撞时最大压缩位移, m
δ	聚团破碎时的距离, m
ε_a	聚团内部空隙率, 无因次数
ε_b	床层空隙率, 无因次数
ν_e	UV 吸附频率
ρ_a	聚团密度, kg/m^3
ρ_b	松堆密度, kg/m^3
ρ_f	流体密度, kg/m^3
ρ_p	原生密度, kg/m^3
σ	聚团的抗张强度, Pa
σ_t	聚团的最大抗张强度, Pa
μ	磁导率, H/m

μ_f	空气粘度, Pa·s
μ_0	真空磁导率, H/m
μ_s	铁磁性物质的磁导率, H/m

参考文献

- [1] 金涌, 祝京旭, 汪展文, 等. 流态化工程原理. 清华大学出版社, 北京, 2001, 8
- [2] 易江林, 金涌, 俞芷青, 等. MSB 树脂的流化床干燥. 见: 第五届全国干燥技术交流会议论文集. 上海: 1995, 316~319
- [3] 崔玉斌, 魏飞, 金涌, 等. 气固逆并流多级旋流干燥的流体力学行为研究. 化工冶金, 1996, 17(3): 248~253
- [4] 黄水源, 汪展文, 金涌, 等. 气固循环流化反应器的流体力学行为. 化工学报, 1996, 47(3): 357~361
- [5] Ralph S, Carsten V, Joachim W, et al. Fluidized bed coating at supercritical fluidized conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 2002, 24: 137~151
- [6] 蔡平, 金涌, 俞芷青, 等. 鼓泡流态化向湍动流态化过渡的判别. 化工学报, 1986, 4: 341~401
- [7] 金涌, 俞芷青, 张礼, 等. 流化床反应器塔形内构件的研究. 化工学报, 1980, 2: 117~127
- [8] 汪展文, 金涌, 姚文虎, 等. 湍动流化床醋酸乙烯合成反应器的工业试验. 化学反应工程与工艺, 1995, 11(1): 50~55
- [9] 杨贵林, 黄哲, 陈大保, 等. 快速流化床 H-98 催化剂丁烯氧化脱氢制丁二烯. 石油化工, 1988, 16(10): 680~685
- [10] Squires A M. The story of fluid catalytic cracking. *Circulating fluidized bed technology*, ed. P Basu, Pergamon Press, Toronto, 1986, 1~19
- [11] Bai D R, Zhu J X, Jin Y, et al. Novel designs and simulations of FCC Riser Regenerator. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36(11): 4543~4549
- [12] Shingles T, McDonald A F. Commercial experience with synthol CFB reactors. *Circulating fluidized bed technology II*, eds. P Basu, J F Large, Pergamon Press, Toronto, 1988, 43~50
- [13] 时钧, 汪家鼎, 余国琮, 等. 化学工程手册. 化学工业出版社, 北京, 1996
- [14] Reh L. The circulating fluid bed reactor—A key to efficient gas/solid Processing. *Circulating fluidized bed technology*, ed. P Basu, Pergamon Press, Toronto, 1986, 105~118
- [15] Zhu J X, Bi H T. Distinctions between low density and high density circulating fluidized beds. *J. Chem. Eng.*, 1995, 73: 644~649

- [16] 李爱蓉, 周勇, 石炎福, 等. 原生纳米颗粒添加组分流态化研究. 石化技术与应用, 2004, 22(3): 165~169
- [17] 李洪钟, 郭慕孙. 气固流态化的散式化. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [18] Zhou T, Ge Z.Q, Rajesh D, et al. Characteristics of non-magnetic cohesive particles by adding coarse magnets in magnetic fluidized beds. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2005, 21(1): 22~26
- [19] 曾平, 周涛, 陈岚. 纳米颗粒的流态化研究. 中国科技论文在线, 2007, 1~9
- [20] 华彬, 李春忠, 胡黎明, 等. 超细颗粒流化特性及团聚机理. 化工冶金, 1994, 15(4): 348~354
- [21] Rowe P N, Foscolo P U, Hoffmann A C, et al. X-ray observation of gas fluidized beds under pressure. In: Kunii D., Toei R., eds. *Fluidization*, 1983, 53~60
- [22] Wang Y, Gu G, Wei F, et al. Fluidization and agglomerate structure of SiO₂ nanoparticles. *Powder Technology*, 2002, 124: 152~159
- [23] Zhu C, Yu Q, Dave R N. Gas fluidization characteristics of nanoparticle agglomerates. *AIChE J.*, 2005, 51(2): 426~439
- [24] Hakim L F, Portman J L, Casper M D, et al. Aggregation behavior of nanoparticles in fluidized beds. *Powder Technology*, 2005, 160: 149~160
- [25] Zhu C, Liu G L, Yu Q, et al. Sound assisted fluidization of nanoparticle agglomerates. *Powder Technology*, 2004, 141: 119~123
- [26] 段蜀波, 梁华琼, 王亮, 等. 纳米 TiO₂ 颗粒在声场流化床中的流化性能. 化学反应工程与工艺, 2005, 25(1): 7~11
- [27] Matsuda S, Hatano H, Muramoto T, et al. Modeling for size reduction of agglomerates in nanoparticle fluidization. *AIChE J.*, 2004, 50(11): 2763~2771
- [28] Dukhim S, Zhu C, Dave R N, et al. Hydrodynamic fragmentation of nanoparticle aggregates at orthokinetic coagulation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005, 114-115: 119-131
- [29] Jung J W, Gispaspow D. Fluidization of nano-size particles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2002, 4: 483~497
- [30] 王垚, 金涌, 魏飞, 等. 纳米级 SiO₂ 聚团散式流化中聚团参数及曳力系数. 清华大学学报(自然科学版), 2001, 41(45): 32~35
- [31] Wang X L, Soria P J, Rhodes M J. Laser-based planar imaging of nano-particle fluidization: Part II-mechanistic analysis of nanoparticle aggregation. *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61: 8040~8049
- [32] Hakim L F, Portman J, Wank J R, et al. High speed laser imaging processing for

- investigating fluidized nanoparticles. AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, November, 2003, 16-21
- [33] Yu Q, Dave R, Zhu C. Enhanced fluidization of nanoparticles in an oscillating magnetic field. *AIChE J.*, 2005, 51(7): 1971~1979
- [34] Valverde J M, Castellanos A. Fluidization of nanoparticles: A modified Richardson-Zaki law. *AIChE J.*, 2006, 52(2): 838~842
- [35] 王焱, 金涌, 魏飞, 等. 纳米级 SiO₂ 颗粒流化床的塌落行为. *化工学报*, 2001, 5(11): 957~961
- [36] 王焱, 金涌, 魏飞, 等. 原生纳米级颗粒的聚团散式流态化. *化工学报*, 2002, 53(4): 344~348
- [37] Zeng P, Zhou T, Yang J S, et al. Behavior of mixtures of nano-particles in magnetic fluidized bed. The 9th Congress of China-Japan Fluidization, Beijing, 2006, 215~222
- [38] 周涛. 黏性颗粒聚团流态化及应用. 北京: 化学工业出版社, 2008
- [39] 刘得金. 超临界流体流态化: [博士学位论文], 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1994
- [40] 李洪钟. 超细颗粒流态化和超临界流体流态化. 见: 中国颗粒学会首届年会论文集. 北京: 1997, 19~33
- [41] 王兆霖. 细颗粒的流态化及添加颗粒的作用: [博士学位论文], 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1995
- [42] 周涛. 黏性颗粒聚团流态化实验与理论研究: [博士学位论文], 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1998
- [43] 杨静思. 振动流化床中纳米颗粒的流态化行为: [硕士学位论文], 长沙: 中南大学, 2008
- [44] 刘勤. 添加内构件对黏性颗粒流化质量的改善: [硕士学位论文], 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 2000
- [45] Liu D, Kwauk M, Li H Z. Aggregative and particulate fluidization-the two extremes of a continuous spectrum. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51(17): 4045~4063
- [46] LUO P, NIEH T G, SCHWARTZ A J, et al. Surface characterization of nanostructured metal and ceramic particle. *Materials Science and Engineering*, 1995, 204:59-65
- [47] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [48] 李凤生. 超细粉体技术. 北京: 国防工业出版社, 2000

- [49] 李光亮. 有机硅高分子化学. 北京: 科学出版社, 1998
- [50] 邓祥义, 胡海平. 纳米粉体材料的团聚问题及解决措施. 化工进展, 2002, 21(10): 761~787
- [51] 杨春光, 乔爱平, 侯金飏, 等. 纳米粉体团聚的原因及解决方法. 山西化工, 2003, 23(1): 56~58
- [52] Nowak W, Hasatani M, Derczynski M. Fluidization and heat transfer of fine particles in an acoustic field, AIChE Symposium Series, Fluid-Particle Processes, 1993, 89(296): 137~149
- [53] Nowak W, Hasatani M. Fluidization of cohesive powders by audio sound waves. Prec. 3rd Asian Conf. Fluidized Bed and Three Phase Reactors, Kjong-JK, South Korea, 1992, 423-429
- [54] 朱庆山, 李洪钟. C类物料磁场流态化(I)机理研究. 化工学报, 1996, 47(1): 53~58
- [55] 朱庆山, 李洪钟. C类物料磁场流态化(II)实验研究. 化工学报, 1996, 47(1): 59~64
- [56] Wang, Ying-Hui; Gui, Ke-Ting; Shi, Ming-Heng, et al. Numerical simulation on fluidization behavior of ferromagnetic particles in magnetically fluidized bed. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2008, 29(5): 419-423
- [57] Li Xiang, Sun Dan, Chen Ju-Hui, et al. Numerical simulation of magnetic particles flow behavior in a gas-solid fluidized bed with gradient magnetic field. Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(1): 52-57
- [58] 朱庆山, 李洪钟. 磁场流态化技术的研究及应用. 化工冶金, 1995, 16(3): 271~281
- [59] 巢江辉, 曾东, 归柯庭, 等. 磁流化床的稳定性分析. 化工学报, 1999, 50(6): 786~791
- [60] 吕雪松. 横向旋转磁场作用下液固流态化和黏性颗粒气固流态化的研究: [博士学位论文], 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1999
- [61] Kirko I M, Filippov M V. Report F-21, Section on Physical Modeling, Interinstitutional Scientific Conference on Applied Physics and Mathematical Modeling, Moscow(1959); Zh. Tek. Fiz, 1960, 30:1081
- [62] Filippov M V. The effect of magnetic field on a ferromagnetic particle suspension bed. Prik. Magnit. Latv. SSR., 1961, 12: 215~220
- [63] Tuthill E J. Magnetically stabilized fluidized beds. U. S. Pat., 3440731, 1969
- [64] Saxena S C, Shrivastava. Some hydrodynamic investigations of a magnetically

- stabilized air-fluidized bed of ferromagnetic particles. *Powder Technology*, 1991, 64: 57~67
- [65] Hristov J Y. Fluidization of ferromagnetic particles in a magnetic field. Part II: Field effects on preliminarily gas fluidized bed. *Powder Technology*, 1998, 97: 35~44
- [66] Siegell J H. Magnetically frozen beds. *Powder Technology*, 1988, 55: 127~132
- [67] 朱庆山. 磁场作用下 C 类物料流化质量的改善: [硕士学位论文], 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1994
- [68] Yu Q, Dave R N, Zhu C, et al. Enhanced Fluidization of nano-particles in an Oscillating Magnetic Field. *AIChE J.*, 2005, 51(7): 1771~1779
- [69] 吕雪松, 赵昱, 李洪钟. 横向旋转磁场下作用下的液固流态化. *化工冶金*, 1998, 19(4): 339~345
- [70] 吕雪松, 赵昱, 李洪钟. 横向旋转磁场对液固流化床中铁磁颗粒成链旋转影响. *化工学报*, 1999, 50(5): 692~699
- [71] Thivel P X, Gonthier Y, Boldo P, et al. Magnetically stabilized fluidization of a mixture of magnetic and non-magnetic particles in a transverse magnetic field. *Powder Technology*, 2004, 139: 252~257
- [72] Mihaela Atodiresei, Vasile Bădescu. Yield stress in a fluidized bed stabilized with a compound magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 276: 2359~2361
- [73] Rosensweig R E. Magnetic stabilization of the state of uniform fluidization. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1979, 18(3): 260~269
- [74] Anderson T B, Jackson R. Hydrodynamic stability of a fluidized bed. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1967, 6(3): 478~485
- [75] Anderson T B, Jackson R. A fluid mechanical description of fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1967, 6: 524~539
- [76] Meng X K, Mu X H, Zong B N, et al. Purification of caprolactam in magnetically stabilized bed reactor. *Catalysis Today*, 2003, 79~80: 21~27
- [77] 傅送保, 朱泽华, 罗耀邦, 等. 磁稳定床反应器中己内酰胺加氢精制应用研究. *石油化工*, 2004, 33(4): 364~367
- [78] Lisa J Graham, Goran Jovanovic. Dechlorination of p-chlorophenol on a Pd/Fe catalyst in a magnetically stabilized fluidized bed; Implications for sludge and liquid remediation. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54(15-16): 3085~3093
- [79] Bahar T, Celebi S S. Performance of immobilized glucoamylase in a

- magnetically stabilized fluidized bed reactor(MSFBR). *Enzyme and Microbial Technology*, 2000, 26(1): 28~33
- [80] 陈西波, 孟祥堃, 慕旭宏, 等. 磁稳定床反应器用于 2-乙基蒽醌加氢生产过氧化氢研究. *化工进展*, 2005, 24(2): 208~211
- [81] Sornchamni T, Jovanovic G N, Reed B P, et al. Operation of magnetically assisted fluidized beds in microgravity and variable gravity: experiment and theory. *Advances in Space Research*, 2004, 34(7): 1494~1498
- [82] Rosensweig R E. Fluidization: Hydrodynamic stabilization with a magnetic field. *Science*, 1979, 204 (6): 57~60
- [83] Albert R V, Tien C. Particle collection in magnetically stabilized fluidized filters. *AIChE J*, 1985, 31 (2): 288~295
- [84] Rajesh N Dave, Chang Yu Wu, Bodhisattwa Chaudhuri, et al. Magnetically mediated flow enhancement for controlled powder discharge of cohesive powders. *Powder Technology*, 2000, 112: 111~125
- [85] Lu X S, Li H Z. Fluidization of CaCO_3 and Fe_2O_3 particle mixtures in a transverse rotating magnetic field. *Powder Technology*, 2000, 107(1-2): 66~78
- [86] Chaouki J, Chavarie C, Klvana D, et al. Effect of interparticle forces on the hydrodynamic behavior of fluidized aerogels. *Powder Technology*, 1985, 43: 117~125
- [87] Kenya K, Masayuki H. A numerical study on agglomerate formation in a fluidized bed of fine cohesive particles. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57: 4737~4744
- [88] Wank J R, George S M, Weimer A W. Vibro-fluidization of fine boron nitride powder at low pressure. *Powder Technology*, 2001, 121: 195~204
- [89] Xu C, Cheng Y, Zhu, J. Fine particle fluidization-effects of mechanical/acoustic vibration. In: Arena, L., Chirone, R., Miccio, M., Salatino, P. (Eds.), *Fluidization XI. Present and Future for Fluidization Engineering*. ECI, New York, USA, 2004:627~634
- [90] Horio M, Iwadata Y. The Prediction of Sizes of Agglomerates Formed in Fluidization Beds. In: *Preprint for the 5th World Congress of Chemical Engineering*. San Diego, California. 1996
- [91] Iwadata Y, Horio M. Prediction of Agglomerate Size in Bubbling Fluidized Beds of Group C Powders. *Powder Technology*, 1998, 100: 223~236
- [92] Zhou T, Li H Z. Estimation of Agglomerate Size for Cohesive Particles during

- Fluidization. *Powder Technology*, 1999, 101: 57~62
- [93] Zhou T, Li H Z. Force Balance Modelling for Agglomerating Fluidization of Cohesive Particles. *Powder Technology*, 2000, 111: 60~65
- [94] Zhou T, Li H, Kunio S. Agglomerating fluidization of group C particles: major factors of coalescence and breakup of agglomerates. *Advanced Powder Technology*, 2006, 17(2): 159~166
- [95] Morooka S, Kusakabe K, Kobata A, et al. Fluidization state of ultrafine powders. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1988, 21: 41~46
- [96] Xu C, Zhu J, Experimental and theoretical study on the agglomeration arising from fluidization of cohesive particles-effects of mechanical vibration. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60: 6529~6541
- [97] Guo Q J, Yang X P, Shen W Z, et al. Agglomerate size in an acoustic fluidized bed with sound assistance. *Chemical Engineering and Processing*, 2007, 46:307~313
- [98] Valverde J M, Quintanilla M A S, Castellanos A, et al. The settling of fine cohesive powders. *Europhysics letters*, 2001, 54: 329~334
- [99] Castellanos A, Valverde J M, Quintanilla M A S. Agglomeration and sedimentation in gas-fluidized beds of cohesive powders. *Physical Review E*, october,2001, 64(4): 413041-413047
- [100] Valverde J M, Castellanos A. Fluidization of nanoparticles: A simple equation for estimating the size of agglomerates. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140: 296~304
- [101] Valverde J M, Castellanos A. Fluidization, bubbling and jamming of nanoparticle agglomerates. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62: 6947~6956
- [102] Valverde J M, Quintanilla M A S, Castellanos A, et al. Fluidization of fine and ultrafine particles using nitrogen and neon as fluidizing gases. *AIChE Journal*, 2008, 54(1): 86~103
- [103] Nam C H, Pfeffer R, Dave R N, et al. Aerated vibrofluidization of silica nanoparticles. *AIChE Journal*, 2004, 50: 1776~1785
- [104] Guo Q, Wang M, Li Y, et al. Fluidization of ultrafine particles in a bubbling fluidized bed with sound assistance. *Chemical Engineering Technology*, 2005, 28(10): 1117-1124
- [105] Guo Q, Li Y, Wang M, Shen W, Yang Ch. Fluidization characteristics of SiO₂ nano-particles in an acoustic fluidized bed. *Chemical Engineering*

- Technology, 2006, 29 (1): 78-86
- [106] Satoru M, Hiroyuki H, Tomoya M, Atsushi T, Modeling for size reduction of agglomerates in nanoparticle fluidization. AICHE J., 2004, 50: 2763-2771
- [107] Kono H O, Huang C C, Morimoto E, Nakayama T, Hikosaka T. Segregation and agglomeration of type C powders from homogeneously aerated type A-C powder mixtures during fluidization. Powder Technology, 1987, 53: 163-168
- [108] 曾平, 周涛, 陈冠群. 纳米 SiO₂ 在添加磁性大颗粒磁场流化床中的流态化. 化学工程与装备, 2007, (1): 31-35
- [109] 吕雪松, 李洪钟. 横向旋转磁场作用下粘性颗粒流态化质量的改善. 化工学报, 2000, 51: 223-226
- [110] 刁润丽, 周涛, 徐秉辉, 等. 非磁性纳米 SiO₂ 颗粒在添加磁性大颗粒磁场流化床中的流态化. 中国颗粒学会第六届学术年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会, 上海, 2008: 373-376
- [111] Timoshenko S P, Goodier J N. Theory of Elasticity. McGraw-Hill, New York, 1970
- [112] Horio M, Iwadata Y. The Prediction of Sizes of Agglomerates Formed in Fluidization Beds. In: Preprint for the 5th World Congress of Chemical Engineering. San Diego, California. 1996
- [113] Mori S, Wen C Y. Estimation of Bubble Diameter in Gaseous Fluidized Beds. AIChE Journal, 1975, 21: 109~115
- [114] 骆振福, 樊茂明, 陈清如. 磁场流化床的稳定性研究. 中国矿业大学学报. 2001, 30(4): 350~353
- [115] Rumpf H, Zur theorie der zugfestigkeit vom agglomeraten bei kraftu-bertragung an kontaktpunkten, Chemie Ingenieur Technik, 1970, 42 (8): 538~542
- [116] Israelachvili J N. Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, Orlando, FL, 1985
- [117] Derjaguin B V. Kolloid Zeits, 1934, 69: 155~164
- [118] Jaraiz E, Kiruma S, Levenspiel O. Vibrating beds of fine particles: estimation of interparticle forces from expansion and pressure drop experiments. Powder Technology 1992, 72: 23~30
- [119] Krupp H. Particle Adhesion: Theory and Experiment, Adv. Colloid Interface Science, 1967, 1: 111~120
- [120] 李凤生, 等. 超细粉体技术. 北京: 国防工业出版社, 2000, 7: 277-288
- [121] SUBERO J, NING Z, GHADIRI M, et al. Effect of interface energy on the

- impact strength of agglomerates. *Power Technology*, 1999, 105(1-3): 66-73
- [122] SINGHAL A, SKANDAN G et al. On nanoparticle Aggregation during vapor phase synthesis. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(4): 545-552
- [123] CAMMARATA R C. Surface and interface stress effects on interfacial and nanostructured materials. *Materials Science and Engineering*, 1997, 237(2): 180-184
- [124] 冯拉俊, 刘毅辉, 雷阿利. 纳米颗粒团聚的控制. *微电子技术*. 2003, 7(8): 536-542
- [125] 华彬, 李春忠, 胡黎明等. 超细颗粒流化态的过程研究. *华东理工大学学报*, 1994, 20(3): 295~299

致 谢

匆忙之中，终于完成此文，忐忑的心略微有些释然。望向窗外，却发现已是初夏时节。连日来幽居寓所，赶缀此文，无意中却已错过了醉人的春色，不禁有些怅然，不为春去花残，为的只是毕业日期的日渐临近。老师们的谆谆教诲、同窗好友的欢声笑语犹萦在耳，转眼间却又将化作美好的回忆。此篇论文的完成，实得众人之力，我愿在此向他们表达深挚的谢意。

首先感谢我的导师周涛教授三年来对我学业上的精心指导和生活上的悉心关怀。您治学严谨，学识渊博，思想深邃，视野雄阔，为我营造了一种良好的精神氛围。授人以鱼不如授人以渔，置身其间，耳濡目染，潜移默化，使我不仅接受了全新的思想观念，树立了宏伟的学术目标，领会了基本的思考方式，从论文题目的选定到论文写作的指导，经由您悉心的点拨，再经思考后的领悟，常常让我有“山重水复疑无路，柳暗花明又一村”。值此论文付梓之际，谨向导师表示深深的敬意和衷心的感谢！

同时感谢刁润丽师姐，杨静思师兄，王辉，在实验过程、数据处理及论文写作上给予的指导、帮助、鼓励和建议；感谢肖璐师姐，魏盼中师兄和黄舒丽在实验中提供的便利和帮助。

感谢粉体技术研究所有老师和同学对实验和论文提出的热情指导和无私帮助。

感谢我的爸爸妈妈，养育之恩，无以回报，你们永远健康快乐是我最大的心愿。

最后再一次感谢所有在毕业论文中曾经帮助过我的良师益友和同学，以及在论文中被我引用或参考的论著的作者。

攻读学位期间主要研究成果

攻读硕士学位期间，发表科研论文如下：

- [1] 章锋，周涛，刁润丽，王辉. 磁场中纳米颗粒聚团大小研究[A]. 中国工程院第七届年会论文集[C]，天津: 2009, 9.
- [2] 章锋，周涛，杨静思，肖凯. 苯不完全加氢制环己烯的研究进展[A]. 湖南省石油学会 2009 年学术年会论文集[C]，湖南:
- [3] Feng Zhang, Tao Zhou, Jing-si Yang, Shuli Huang. The Energy Balance Model of Agglomerate Sizes in Magnetic Fluidized Bed of non-magnetic Nano-Particles(submitted)

