

引文格式:伍永福,张松松,王振峰,等. 氯化铈液滴在喷雾焙烧反应器热解过程的数值模拟研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(3):46-56.

WU Yongfu, ZHANG Songsong, WANG Zhenfeng, et al. Numerical simulation of cerium chloride droplet pyrolysis in a spray roasting reactor[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3):46-56.

氯化铈液滴在喷雾焙烧反应器热解过程的数值模拟研究

伍永福¹, 张松松¹, 王振峰², 董云芳², 刘中兴², 刘玉宝³

(1. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010;

3. 包头稀土研究所白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

[摘要] Ruthner型喷雾焙烧反应器具有节能、环保和副产物可回收利用等诸多优点,其已被广泛应用于回收钢铁工业酸洗液,但在 CeO_2 颗粒制备领域还没有应用。当前对实心球形 CeO_2 颗粒的需求不断扩大,使得应用Ruthner型喷雾焙烧反应器规模化生产 CeO_2 颗粒具有诱人的前景。由于焙烧反应过程难以通过试验表征,使用ANSYS Fluent仿真软件对焙烧反应过程进行仿真模拟,可直观表现出 CeCl_3 热解生成 CeO_2 颗粒的过程。本研究首先通过热重试验,验证了铁元素的氯化物和铈元素的氯化物的热解过程完全一致,只是温度不同: CeCl_3 液滴在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时完全失去自由水,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时完全反应; FeCl_2 液滴在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 完全失去自由水,在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 时完全反应; FeCl_3 液滴在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 完全失去自由水,在 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 时完全反应,因此使用处理酸洗液的反应器生产 CeO_2 颗粒理论上可行。进一步,通过使用仿真软件包中的两相流、组分输运等模型,探究反应器内温度场、速度场和浓度场等分布,结果表明在反应器内部,某区域内温度越高,对应的气流、颗粒运动速度就越快。

[关键词] 氯化铈; Ruthner型喷雾焙烧反应器; 数值模拟; 喷雾热解; 热解过程

[中图分类号] TF845; TP391 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0046-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.006

0 引言

氧化铈可用于抛光材料、催化剂、催化剂载体(助剂)、紫外线吸收剂、燃料电池电解质、汽车尾气吸收剂、电子陶瓷等制备领域,其市场需求在逐步扩大,与氧化铈相关的材料研究范围也在不断扩大。氧化铈的理想形貌是光滑实心球形,粒径分布较窄

($0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$)^[1]。目前氧化铈的工业化制备采用化学氧化法、焙烧氧化法等^[2],由于所用原料中含有氟、氮、磷等元素,在原料焙烧过程中会产生氟化物、氮氧化物等污染,而且所得颗粒团聚较严重,产物纯度较低。在诸多新开发的粉体制备方法中,喷雾热解法能很好地弥补这一缺陷,理论上喷雾热解法所制得的颗粒都是由单个雾滴独立转化而来,这使得最终产物具有较好的分散性。喷雾热解法通常以氯化稀土萃取分离液为原料,原料的纯度决定了最终产物的纯度。在萃取过程中,往往会有多次提纯过程。目前,氯化稀土萃取分离液的纯度能达到很高水平^[3]。

金属氯化物由于具有良好的水溶性,分解产物可回收利用,是工业化生产的理想原料。对于氯化氢的回收利用,一种可行的装置是Ruthner型喷雾焙烧反应器。该型喷雾焙烧反应器是将金属氯化物

[收稿日期] 2023-12-30

[第一作者] 伍永福(1974—),男,湖南邵阳人,博士,教授,主要研究方向为稀土冶金过程数值模拟。

[通信作者] 王振峰(1984—),男,博士,讲师,研究方向为喷雾热解。

[基金项目] 国家自然科学基金(51964039);内蒙古自然科学基金(2022LHMS05004, 2021GG0103);白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室开放基金(2021H2275)。

或金属硫化物溶液转化为金属氧化物并回收利用氯或硫元素的有效装置^[4]。该型装置可直接将金属氯化物溶液转化为金属氧化物颗粒,不需要其他中间步骤;产生的废气可重新回收利用。整个生产过程基本不对外排放有害物质,绿色环保,已经被应用在钢铁工业酸洗液的回收利用中。

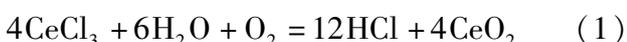
Narin 等^[5]采用简化的颗粒生成和反应模型对工业反应器进行了模拟。通过该模型,能够计算反应器内的气相分布并获得颗粒运动轨迹的基本信息;该模型考虑了水的蒸发和化学反应的一步反应,反应动力学假设为边界扩散控制,模型中不包含球形空心颗粒的形成。王海林等^[6]使用 ANSYS CFX 软件对反应器温度、负压、流速以及 O₂ 质量含量进行面比重平均计算,结果与实际测量结果相符,具有一定的参考意义。Martin Schiemann 等^[7-8]对焙烧器氯化亚铁溶液热解过程进行仿真模拟,得出料液入口距反应器中心线 16.6% 反应器直径处是最佳位置。

Ruthner 型喷雾焙烧反应器在氧化铁颗粒中的应用已经十分广泛,研究人员已经开发了成熟的模型,但使用该型反应器生产 CeO₂ 颗粒的研究几乎没有。鉴于 Ruthner 型喷雾焙烧反应器具有节能、环保和副产物可回收利用等诸多优点,本研究将该型反应器应用到 CeO₂ 颗粒制备领域,采用数值模拟的方法,探究以氯化稀土萃取分离液为原料,使用 Ruthner 型喷雾焙烧反应器制备 CeO₂ 的可能性。根据 Wu 等^[9]的研究,在喷雾热解温度 650 °C 时,CeO₂ 颗粒比表面积最大,粒径最小,探究在加热温度 650 °C 下反应器内流场、温度场和各化学组分分布,对相关 CeO₂ 颗粒制备企业具有重要意义。

1 氯化铈热解

1.1 热解原理

在此过程中氯化铈水溶液经喷头雾化成液滴进入焙烧反应器中,生成实心氧化铈颗粒,该过程的全局化学反应见式(1)。



式(1)反应 $\Delta H = 4.804 \text{ kJ/mol}$,反应略显放热,可以自发进行,但溶液中 80% 质量水的蒸发需要额外的热量输入,实际工业化生产过程中,该热量由天然气燃烧提供(天然气不参与 CeO₂ 的生成过程,仅为上述反应过程提供热量)。为了提高工艺效

率,缩短蒸发和化学转化时间,氯化铈溶液经喷嘴雾化,以雾滴的形式进入到反应器内,从液滴中形成固体 CeO₂ 颗粒。

喷雾液滴在喷雾焙烧反应器中经历多步转化过程,该过程从水的蒸发开始,在此过程中,液滴发生体积沉淀,自由水向液滴表面汇集并蒸发;氯化铈向液滴中心汇集直至液滴的自由水蒸发完全;由于反应器内部温度较高,液滴蒸发完自由水后就会发生热解反应直至生成实心 CeO₂ 颗粒。

1.2 热解失重试验

为观察氯化铈液滴和氯化铁、氯化亚铁的热解过程,本研究进行了单液滴失重试验。试验所使用双流喷嘴所产生的雾滴平均体积为 3.5 μL ^[10],为反映大多数雾滴的热解失重过程,使用移液器量取体积 3.5 μL ,质量 8.03 mg。温度范围为 30 ~ 1 000 °C,载气为空气,流速为 20 mL/min,按照化学计量比称取一定摩尔质量的 CeCl₃·7H₂O,用去离子水在 100 mL 的容量瓶中定容配制质量分数为 20% 的氯化铈萃取分离液。

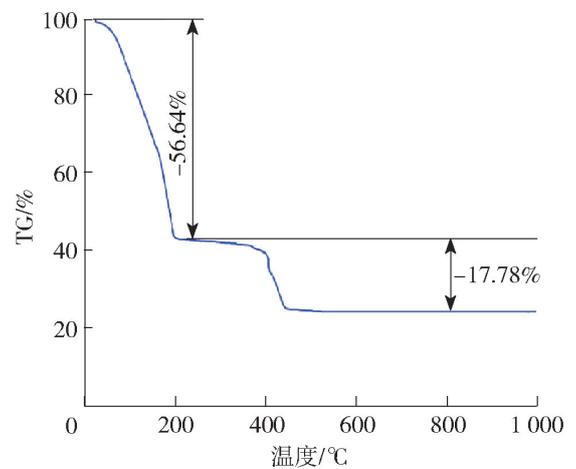


图 1 氯化铈失重曲线

Fig. 1 Weight loss curve of cerium chloride

图 1、图 2 分别为氯化铈、氯化亚铁和氯化铁 30 ~ 1 000 °C 热重曲线。图 1 表明,在 30 ~ 180 °C 温度范围内,液滴质量急剧减少,此处对应液滴自由水散失过程,此时,液滴内部自由水消耗殆尽,只剩结合水;在 390 ~ 440 °C 范围内,随着温度升高,液滴的质量几乎不再变化;在 390 ~ 440 °C 范围内,液滴质量快速减少,此处对应 CeCl₃ 热解消耗结合水生成 CeO₂ 的过程;之后随着温度升高,液滴的质量不再变化,CeO₂ 颗粒生成并稳定。

根据刘晓辉^[11]的研究,氯化铈溶液制备氧化铈

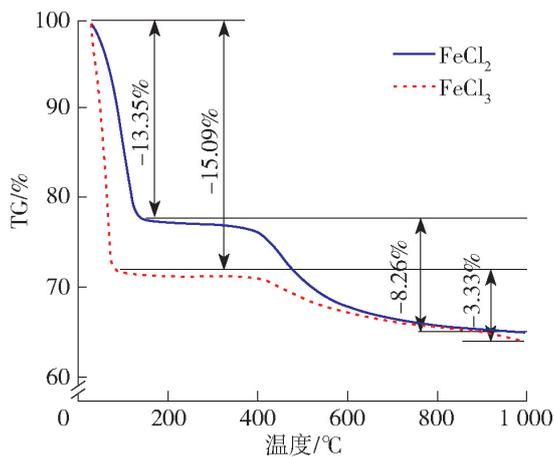


图2 氯化亚铁、氯化铁失重曲线

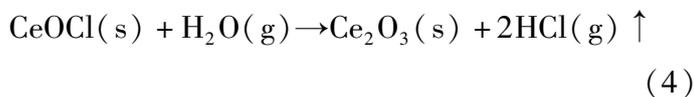
Fig. 2 Weight loss curves of ferrous chloride and ferric chloride

的主要反应过程有 5 个,其反应方程式及平衡常数计算式见式(2)~(11)。



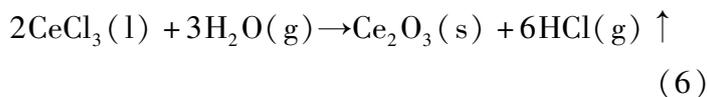
$$\lg K_1 = \lg \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2}{T} - 2.2 \quad (3)$$

式中: K_1 为此反应式的平衡常数,无量纲; p_{HCl} 为此反应条件下 HCl 气体的分压,Pa; $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为此反应条件下水蒸气的分压,Pa; T 为温度,℃。



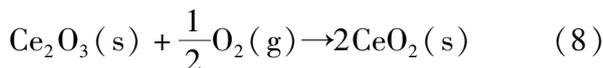
$$\lg K_2 = \frac{\lg p_{\text{HCl}}}{\lg p_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{19667}{T} + 6.9 \quad (5)$$

式中: K_2 为此反应式的平衡常数,无量纲。



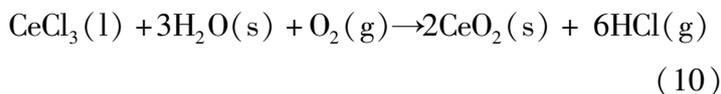
$$\lg K_3 = \lg \frac{p_{\text{HCl}}^6}{p_{\text{H}_2\text{O}}^3} = -\frac{20988}{T} + 17.6 \quad (7)$$

式中: K_3 为此反应式的平衡常数,无量纲。



$$\lg K_4 = \lg \frac{1}{p_{\text{O}_2}} = -\frac{2600}{T} + 0.3 \quad (9)$$

式中: K_4 为此反应式的平衡常数,无量纲; p_{O_2} 为此反应条件下氧气分压,Pa。



$$\lg K_5 = \lg \frac{p_{\text{HCl}}^6}{p_{\text{H}_2\text{O}}^3 p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} = -\frac{22630}{T} + 0.02 \quad (11)$$

式中: K_5 为此反应式的平衡常数,无量纲。

根据式(2)~(11),氯化铈溶液水解生成 CeO_2 的过程分为两种情况:① CeCl_3 直接水解生成 CeO_2 ;② CeCl_3 先水解生成中间体 CeOCl , CeOCl 再继续水解生成 Ce_2O_3 , Ce_2O_3 再被氧气氧化生成 CeO_2 。根据氯化铈液滴在反应器内的留存时间和前面热解失重过程判断, CeCl_3 转化成 CeO_2 应该是第一种情况,即直接转化。

图2展示了氯化铁和氯化亚铁的热解过程。整个过程同样包含了液滴失水、热解和产物稳定的全过程。整个过程与 CeCl_3 热解过程除了液滴自由水完全耗尽所需温度和发生热解温度以及损失的质量不同外,三个过程发生顺序相同。据此推断,使用生产氧化铁粉的 Ruthner 型喷雾焙烧反应器生产实心 CeO_2 颗粒完全可行。

2 参数设置

使用 ANSYS Fluent 软件对该过程进行整体模拟。根据实验室现有条件和典型工业喷雾焙烧机的通用几何形状,设计了反应器的基本结构,其中,反应器高为 2 m,反应区直径 1.2 m,见图3。上部烟气出口直径 30 cm,下部颗粒出口为 40 cm,燃烧器的直径为 10 cm。燃烧器被放置在反应器三分之一高度处,切向放置是为了让向下喷射的雾滴有足够的换热时间,提高燃料的利用率。2 个溶液入口对称分布在距中心轴线 16.6% 反应器直径处,每个溶液入口连接 3 个单流体喷嘴,每个单流体喷嘴雾化锥角为 15° ,三个喷嘴互成 120° 角朝下,在反应器上部靠近顶部的位置放置。为了叙述方便,将反应器大致从上到下分为反应区、燃烧区和颗粒沉降区(图3)。Y 轴坐标对应反应器高度,XZ 坐标对应反应器横截面,以反应器底部出口中心点为坐标系原点。

整个流体域均采用六面体非结构化网格,如图4所示。由于燃料入口、料液入口和出口处的速度、温度和压力等均有较剧烈的变化,因此进行了局部加密处理,以提高计算精度和准确性。最大网格设置为 0.1 mm,边界层数设置为 3 层,网格歪斜度为 0.34(歪斜度越接近 0 越好),满足计算要求。理论上,网格数量越多,计算结果就越精确。但网格数量过多,不仅对计算结果精度的提升帮助不大,而且会浪费计算资源,造成不必要的浪费,因此进行网格

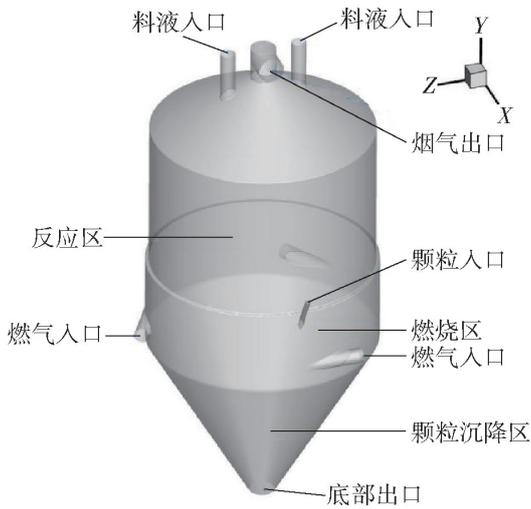


图3 Ruthner型喷雾焙烧反应器结构示意图

Fig. 3 Structure diagram of the Ruthner type spray roasting reactor

无关性验证是必要的。图5展示了不同网格数对计算结果的影响,其中网格数目分别为80万、100万和120万,网格歪斜度均为0.34。然而从结果看,120万网格相比于80万网格,计算结果误差在1%以内。因此为了节约计算资源,提升计算速度,选用80万网格作为本次仿真计算的网格数目。



图4 网格划分

Fig. 4 Grid division

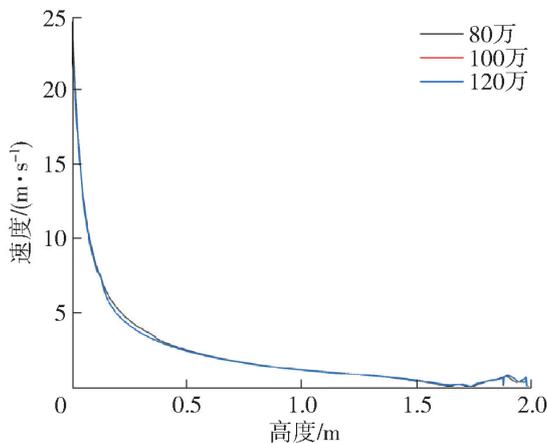


图5 不同网格数中心轴线上速度分布

Fig. 5 Velocity distribution on the central axis of different grid numbers

根据李红^[12]的研究,当热解温度在650℃时,CeCl₃溶液经雾化产生的CeO₂颗粒粒径分布较窄、球形度最好且破壳颗粒最少,因此本次模拟在650℃下对焙烧反应器模拟。CeCl₃溶液在距中心轴线0.17 m高约1.7 m处向下注入,质量流率0.1 kg/s。CeCl₃溶液浓度为20 wt%,CeCl₃注入粒径分布服从公式 $Y = 1 - \exp(-d/300)^{2.48}$ 。其中Y表示小于d的累积粒子质量,即以μm为单位的粒径。在反应器内部,3个雾化锥角为45°的喷头互成60°构成一个向下的喷射架,形成了一个面粒子源。为简便计算,直接以面颗粒源代替具体喷头。通过调节面颗粒源颗粒粒径分布、数量、初速度、质量流量等参数,使面粒子源模拟效果与喷头组模拟效果等同。模拟了160个颗粒的注入,细分为0.1~100 μm范围。液滴初始速度为10 m/s,注射液分布在直径为10 cm的表面上,以接近喷嘴支架的效果。

该过程所需要的能量全部由燃烧器燃烧提供热量,且所需热量因CeCl₃浓度不同而略有变化。因为燃烧器管的完整模拟需要非常高的计算工作量,这不是本研究工作的主要目的。条件(质量、流量、温度)是根据能量需求和气体通常在燃烧器管中反应的事实来选择的,为了计算简便,减小无关的计算量,直接以携带高温的空气代替燃料燃烧。热空气相关参数设置见表1。

表1 热空气参数设置表

Table 1 Hot air parameter setting table

设置	质量流量	速度	物质	离散项 BC 类型
参数	2 kg/s	10 m/s	空气	Escap

3 建模方法

仿真计算使用商业CFD代码ANSYS Fluent 2021进行模拟,使用雷诺平均纳维-斯托克斯(RANS)方法模拟不可压缩流动,求解雷诺平均模拟中的连续性和动量方程,见式(12)~(13)。

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \sigma_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j}(-\rho u_i' u_j') \quad (13)$$

式中: ρ 表示源项中的气体密度, kg/m^3 ; t, x 分别表示时间、空间方向(索引标记单个分量), 单位分别为 s, m ; u 表示速度, m/s ; μ 表示湍流黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

仿真采用二阶上风离散化和压力-速度耦合, 采用 SIMPLE 算法, PRESTO 机制用于反应器压力计算。SIMPLE 算法可以很好地处理复杂几何形状和边界条件的模型, 对于 Ruthner 型焙烧反应器这种不规则模型具有很好的适应性。而且 SIMPLE 算法能处理的问题最为广泛, 可以很好地处理反应器内气体、颗粒和化学反应等过程。

湍流建模使用 $k-\omega$ SST (Menter^[13], 1994), 该模型提供了考虑喷雾焙烧器典型旋转气流中壁效应的最佳能量 (Schiemann 等^[7], 2013), 由湍流动能 k 和比耗散率 ω 控制方程表示, 见式(14) ~ (15)。

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k - Y_k + S_k \quad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \omega u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + G_\omega - Y_\omega + D_\omega + S_\omega \quad (15)$$

式中: G_k 表示通过平均速度梯度产生湍流动能, $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$; G_ω 表示产生 ω 的湍流动能, $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$; k 和 ω 表示有效扩散系数(无量纲数)和耗散 ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{s}$), 分别由 Γ 和 Y 给出。用户定义的源项包含在 $S_{k/\omega}$ 中, 默认情况下, 在 Fluent 中使用 $k-\omega$ SST 模型增强壁处理, 这会降低 y^+ 灵敏度, 从而使 $y^+ < 300$ 变得合理。

Shih 等^[14] 于 1995 年提出 $k-\varepsilon$ Realizable 模型, 该模型引入了新的耗散率方程和涡流黏度公式, 增强了湍流计算的数值稳定性, 见式(16)。

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_j)}{\partial x_i} = \frac{\partial \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right]}{\partial x_j} + G_k + G_b - \rho \sigma - Y_M + S_k \quad (16)$$

式中: ρ 为液体密度, kg/m^3 ; μ 为流体动力黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; σ_k 为方程的湍流 Prandtl 数, 取 1.0; G_k 是由层流速度梯度而产生的湍流动能, $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$; G_b 是由浮力而产生的湍流动能, $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$; Y_M 是在可压缩湍流中过度的扩散产生的波动, $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{s}$; S_k 由用户定义, $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{s}$; k 是常量。

由于该反应过程有多种组分参与反应, 且烟气的组成也是多物质的, 因此采用混合物质运输模型, 守恒方程^[15] 表达式见式(17)。

$$\frac{\partial}{t}(\rho \omega_i) + \nabla(\rho \omega_i) = \nabla J_i + R_i + S_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (17)$$

式中: ρ 为流体密度, kg/m^3 ; t 为时间, s ; u 为流体速度, m/s ; J_i 为物质扩散通量, 由浓度梯度产生, 1×10^{-6} ; R_i 为化学反应净产生速率, $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$; S_i 为离散相和定义的源相导致的额外产生速率^[16], $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 。

燃烧器仅部分包含在模拟中, 去尾焰燃烧器模拟需要精确了解燃烧器几何形状, 精确确定原料气成分, 并且通常需要在具有高空间分辨率的网格和详细的燃烧模型方面进行大量的数值工作。然而, 本研究的重点是反应器内部粒子的形成过程, 而不是燃烧器细节的影响(图 1), 因此, 燃气相燃烧使用的是涡耗散模型 (Magnussen 和 Hjertager^[17], 1977), 虽然这种简化的模型无法处理湍流 NG 火焰中出现的复杂反应方案, 但其提供了一个合适的火焰结构, 最终的燃尽发生在燃烧器前面, 这对于将动量传递保持在正确的范围内很重要。具体边界条件设置如表 2 所示。

表 2 参数设置

Table 2 Parameter settings

参数和条件	描述
时间	瞬态
压力-速度耦合	SIMPLE
壁面条件	绝热
环境压力	1 atm
重力	-9.81 m^2/s
反应	体积反应
质量流率	20 kg/h
湍流-化学反应相互作用	Finite-Rate/No TCT
指前因子 ^[18]	0.083 2
活化能 ^[18]	85.88 kJ/mol

分散相使用拉格朗日方法建模, 每 10 次迭代更新连续相的源项(基于 Eulerian 法)。在采用粒子模型解释现象之前, 简要总结每个粒子经历的步骤: ①注入后, 液滴被惯性加热到水的沸腾温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$; ②当到达沸腾温度时, 水开始蒸发; ③蒸发造成的质量损失导致形成 CeCl_3 浓缩梯度, CeCl_3 积聚在液滴表面; ④ CeCl_3 在液滴内部形成体积沉淀, 这导致液滴内部的水分被迫向液滴表面扩散, 因为液滴在反

反应器内的快速运动和受热不均,会形成类球形颗粒;⑤颗粒随着气流在反应器内运动,最终液滴所含的水分被完全蒸发,此时实心 CeO_2 颗粒形成,颗粒直径保持不变。

4 仿真结果

计算所有模拟,直到满足几个收敛标准:气体出口(反应器顶部)和整个域的平均质量加权温度必须保持在同一水平;气相和辐射求解的所有方程的残差稳定在低于 10^{-6} 的恒定水平。线性模型被用作参考案例,因此通过计数器讨论该模型在 CFD 仿真中的应用所产生的气相特性绘制不同气相属性的图,以表征该型反应器的一般流场。

Johansson 等^[19]使用 ANSYS Fluent 商业软件对 Ruthner 型喷雾焙烧反应器内温度、速度分布进行了仿真模拟,并测量了燃烧器上方中心轴线处的温度分布,发现模拟结果与实际测量结果相差在 10% 以内,温度曲线升级趋势相一致,模拟结果与试验结果有很好的适应性。因此,可以说明仿真结果的准确性。

图 6 反映出了反应器温度分布状态和变化趋势,温度云图(图 6(a))整体沿着中心轴线左右对称。其中上部反应区内温度最低,越往下,温度就越

高。中心轴线上的温度分布(图 6(b))更直观地反映了这一现象,随着高度的增加,温度相应下降。在 0~0.5 m 高度范围内,温度降幅很小,这是因为此处对应颗粒沉降区,下降的颗粒温度已经与反应器内的温度相同,不再有剧烈的传热过程发生;在 0.5~1.0 m 高度范围内,温度变化较剧烈,此处是高温气体进入反应器的位置,对应反应器燃烧区。高温气体沿与反应器相切的燃烧喷嘴进入反应器,形成一个垂直于轴线的涡场,热量沿反应器壁面向中心轴线旋转着传递。整个反应器热量均由该区域提供,此外该区域还负责加热从反应区生成和从旋风收集器进入反应器的固体颗粒,因此温度下降较快。在 1.0~1.6 m 高度范围内,温度变化最为剧烈,此处对应反应器反应区。大量室温液滴经喷头进入反应器,高温气体从反应器中部燃烧区旋转向上,在反应区内给室温下的液滴加热,使液滴发生升温、脱水、氧化和加热等过程。在此过程,需要消耗大量热量,因此在反应区内温度变化剧烈。图 6 温度分布图中还有一个值得注意的现象,在 1.7~1.8 m 高度范围内温度略有上升,这是因为此处高度高于喷头平面,上部呈收缩的喇叭形,热气流穿过喷头平面向此处汇集,导致该部分温度有些许升高,然后随着高度增加,温度保持平衡。

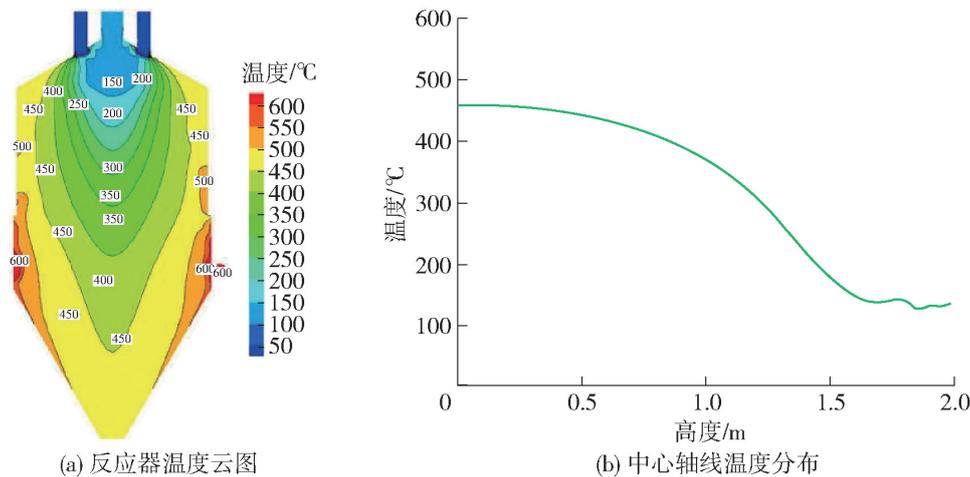


图 6 反应器温度云图和中心轴线温度分布

Fig. 6 Temperature cloud image of the reactor and temperature distribution on the central axis

图 7 展示了反应器内水分分布和中心轴上水分的分布变化。在分布云图中(图 7(a))料液入口处水的质量分数最高,随着高度下降,水分基本被蒸发和消耗殆尽,燃烧器内的水分含量最低。在中心轴线质量分布图中(图 7(b)),随着高度增加,水的质量分数也逐渐增加。在 0~1.0 m 高度范围内,对应

反应器颗粒沉降区和燃烧区,水的质量分数缓慢增加,这是由于在该范围内,液滴已经完全氧化成氧化物颗粒,绝大部分水分已经被蒸发和消耗,从上部烟气出口排出。在高度 1.0~1.7 m 处,水的质量分数急剧增加,这是由于液滴从喷头向下喷射,一边向下运动一边蒸发、氧化,消耗水的质量,导致该空间内

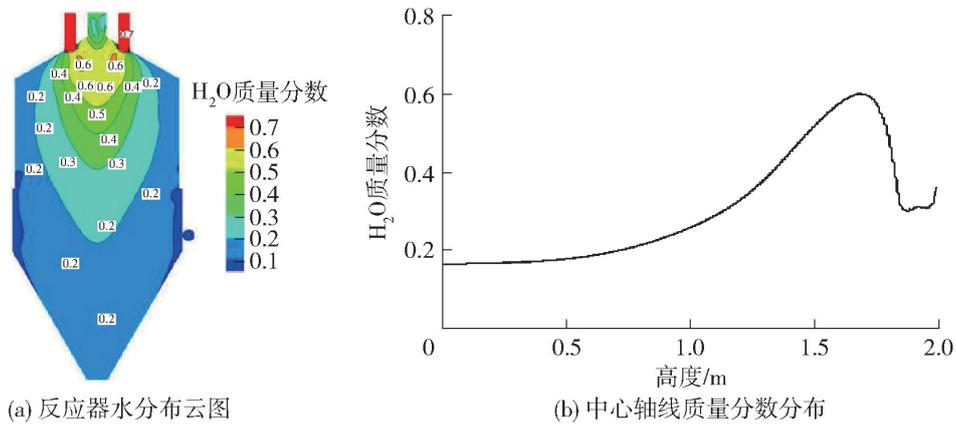


图7 反应器水分布云图和中心轴线质量分数分布

Fig. 7 Cloud image of reactor water distribution and mass fraction distribution on central axis

水的质量分数增加。在 1.7 ~ 1.85 m 高度范围内,水的质量分数急速下降,这是由于此处位置高于喷头,上升烟气中携带的水分比较少。在高度 1.85 ~ 2 m 范围内,水的质量分数又快速上升,这是因为反应器上部结构的收缩,导致分散的水分向中心轴线处富集,进而导致质量分数的上升。

图 8 显示了反应器内的 HCl 分布和中心轴线上 HCl 的质量分数。在分布云图中(图 8(a))可以清晰地看出,在反应器反应区的下部,燃烧区的上部位置,HCl 含量最高。沿着横向方向,HCl 的浓度急速下降。在高温区和低温区,HCl 的浓度都比较低,这是因为受到反应器内流场的反应位置的影响。在高温区,气流流速较快,HCl 气体会随着其他气体流动,难以留存;在上部低温区,产生的 HCl 气体直接随着上升气流从上部烟气出口离开反应器。从 HCl 的中心轴线质量分数图(图 8(b))可以看出,HCl 的质量分数分布与前面水的质量分数分布趋势大致相同,但 HCl 质量分数要比水的小得多。值得注意的

是,在 1.7 ~ 1.8 m 高度范围内,HCl 质量分数又有所上升。这是因为在喷嘴平面上方,产生的 HCl 气体在此处富集。虽然中心轴线图显示浓度变化明显,实际上最高点比最低点仅多 0.000 020,最大浓度也不过 0.000 035,几乎可以忽略。

图 9 表现了产物 CeO₂ 的分布和中心轴线上 CeO₂ 的质量分数。在分布云图中(图 9(a))可以看出,从下到上,CeO₂ 的浓度逐渐递减,CeO₂ 的浓度分布与温度分布正相关,温度越高,CeO₂ 的浓度越大。还有一个值得注意的现象,在喷嘴下方对称分布着两个蓝色区域,对应的 CeO₂ 浓度极低。两个区域存在的原因是喷嘴竖直向下喷射,受到旋转上升气流的影响而发生偏移,中间压力低使得原本竖直向下喷射的过程转而向中心轴线倾斜喷射。注意,在此过程,喷嘴平面仍然竖直向下,向中心线喷出的只是雾滴。

中心轴线质量分数分布显示了中心轴线上不同

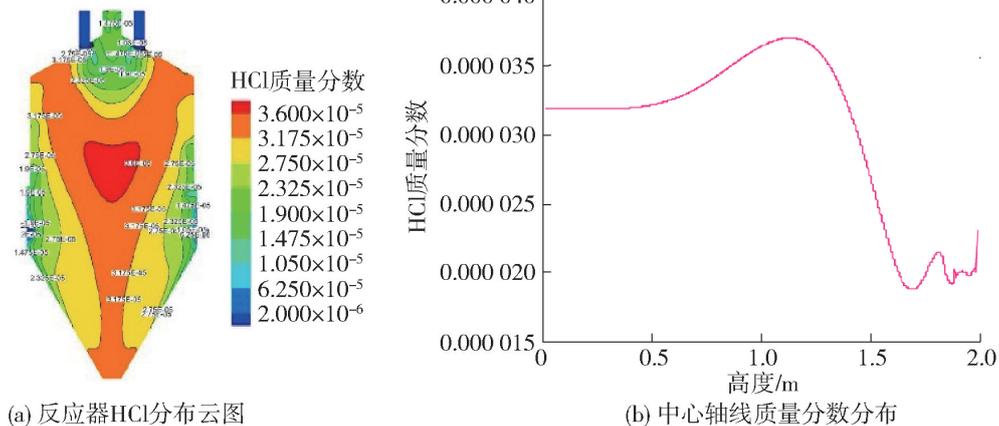


图8 反应器 HCl 分布云图和中心轴线质量分数分布

Fig. 8 Cloud image of HCl distribution in the reactor and mass fraction distribution on the central axis

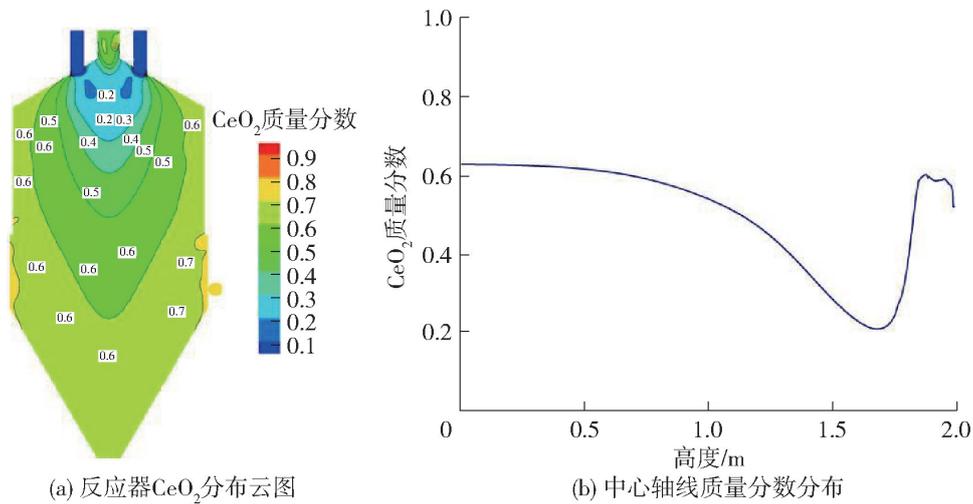


图9 反应器 CeO_2 分布云图和中心轴线质量分数分布

Fig.9 CeO_2 distribution cloud map and mass fraction distribution on central axis

高度处的 CeO_2 质量分数。在 $0 \sim 1.6 \text{ m}$ 范围内,高度增加 CeO_2 质量分数逐渐减小。这是因为 $y = 0 \text{ m}$ 处,是反应器底部出口,粒径较大的 CeO_2 颗粒受重力影响从反应器底部离开反应器。在 $y = 1.6 \text{ m}$ 处, CeO_2 质量分数最低,这是因为在该平面上 CeO_2 颗粒绕中心轴线做逆时针运动,很少有 CeO_2 颗粒在中心轴线上。在 $1.6 \sim 1.8 \text{ m}$ 高度范围内, CeO_2 质量分数急速升高,这主要由以下两点原因造成:①温度降低会导致 CeO_2 颗粒的运动速度下降,做逆时针运动的 CeO_2 颗粒会更均匀地分布在空间中,这就导致了 CeO_2 质量分数的增加;②粒径较小的 CeO_2 颗粒受到上升气流的裹挟,会从上部烟气出口和空气、 HCl 等气体离开反应器,由于反应器上部结构呈锥形,这使得分布在直径 1.2 m 处的 CeO_2 颗粒都集中在直径 30 cm 处的平面内,这导致 CeO_2 质量分数急速上升,这也是 CeO_2 质量分数剧增的主要原因。

图 10 展示了反应器不同高度截面的温度、速度分布。速度表征了旋转流场,在燃烧器流入处到达峰值,并且显示了从壁到反应器对称轴具有强速度梯度的垂直层,其值在中心轴线处最低。垂直速度对于颗粒运动很重要,它显示了反应器中心线的上流气流。湍流强度在燃烧器产生的气体射流中最高,并且湍流强度升高的区域从燃烧器向上延伸到气体出口。

当高度在 0.3 m 时 ($y = 0.3 \text{ m}$), 温度下降较小, 整个平面温度分布较均匀。根据流线分布, 在整个平面内, 颗粒绕该涡场逆时针旋转, 这是受燃气运动影响的结果。由于燃烧器沿切向放置在反应器外

部, 由喷嘴进入的高温气流在反应器内绕轴线逆时针旋转上升。在靠近壁面的一段很短的距离内 (约 2 cm), 由于壁面效应, 速度剧烈下降, 当离开这一区域后, 速度向中心轴线处缓慢下降, 中心轴线处速度最低。

当高度在 0.7 m 时 ($y = 0.7 \text{ m}$), 此平面处于燃烧器横切面中心, 温度整体最高。在该平面上, 温度变化较剧烈, 边缘温度为初始 $650 \text{ }^\circ\text{C}$, 但中心点温度仅有 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右; 相对应的速度变化也很剧烈。此截面处于反应器燃烧区, 除了前面提到的边缘效应导致的截面最边缘处速度急速降低以外, 在中心轴线处速度降低也很快。根据流线图, 在该截面上靠近壁面 $0 \sim 0.2 \text{ m}$ 直径处, 颗粒分布较少, 在靠近中心轴线处流线分布密集, 证明该区域内颗粒分布较密集。

当高度在 1.5 m 时 ($y = 1.5 \text{ m}$), 由图 6 中温度图可知, 温度变化十分剧烈。此截面处于反应器上部反应区, 由喷嘴喷出的低温雾滴和旋转上升的高温气流在此处发生剧烈反应, 雾滴受热失去大量水分, 溶质受热转化为固体颗粒。在中心轴线处, 温度甚至低至 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 和边缘温度相差约 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 。如此剧烈的温度变化导致颗粒速度变化同样剧烈, 速度由高温部分的约 9 m/s 急速下降到中心低温部分的 1 m/s 左右。

由此可见, 在 Ruthner 型喷雾焙烧反应器内, 温度与速度分布基本正相关。即区域温度越高, 颗粒的运动速度越大。由以上 3 个截面温度分布和速度分布还可知: 在反应器上部反应区内, 温度和速度变

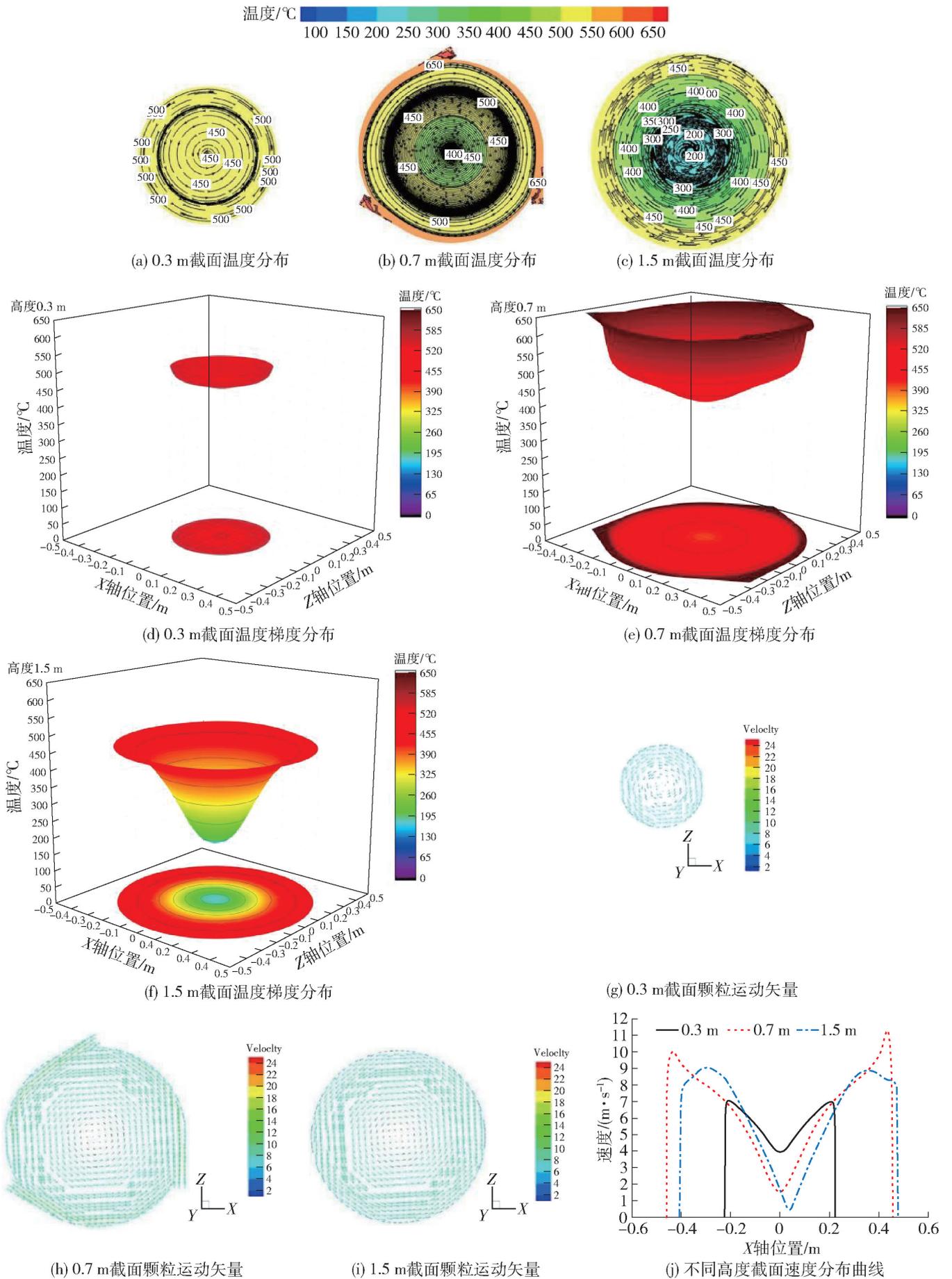


图 10 不同高度截面温度、速度分布

Fig. 10 Temperature and velocity distribution of cross section at different heights

化都十分剧烈,反应区内整体温度最低;在反应器中部燃烧区内,温度和速度变化较剧烈,燃烧区内整体

温度最高;在反应器下部燃烧区下方,温度和速度变化较平缓。

5 结论

本文以 Ruthner 型喷淋焙烧反应器为研究对象,探究以氯化稀土萃取分离液为原料,使用该型反应器制备 CeO_2 的可行性。研究采用的主要方法为仿真模拟,以单液滴热重试验为辅,结合相关研究,验证仿真模拟的准确性。研究过程中得到的主要结论如下所述。

1)通过单液滴热重试验,证实了氯化铈的热解过程和氯化铁、氯化亚铁的基本相同,为使用 Ruthner 型喷淋焙烧反应器制备 CeO_2 确定了实验基础。

2)使用 ANSYS Fluent 软件对小型工业反应器进行等比例仿真,其中模型尺寸与实际装置尺寸完全一致。最终结果表明,以氯化稀土萃取分离液为原料工业化制备氧化铁颗粒的装置制备 CeO_2 颗粒是完全可行的。

3)Ruthner 型喷淋焙烧反应器内部中心位置温度较低,靠近壁面温度较高。反应器内 H_2O 、 HCl 靠近壁面处浓度低,在中心线处浓度高; CeO_2 由于质量较大,受离心力作用,在靠近壁面处浓度高,在中心轴线处浓度低。在同一高度截面内,中心处的速度低,边缘处的速度高。

采用 Ruthner 型喷淋焙烧反应器生产 CeO_2 颗粒,不仅整个过程对环境无污染,产生的副产物 HCl 还可以作为工业原料加以利用,而且生产过程持续进行,无中间步骤,还能保证产物颗粒具有较高的纯度,具有在 CeO_2 颗粒制备领域推广使用的价值。

[参考文献]

[1] XU H, GAO L, GU H, et al. Synthesis of solid, spherical CeO_2 particles prepared by the spray hydrolysis reaction method [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(1): 139 - 144.

[2] 黄新玉,李丽华,张金生,等. 纳米二氧化铈的制备及应用研究进展[J]. *应用化工*, 2014, 43(9): 1701 - 1704.
HUANG Xinyu, LI Lihua, ZHANG Jinsheng, et al. Research progress on preparation and application of nano-sized cerium dioxide [J]. *Applied Chemical Industry*, 2014, 43(9): 1701 - 1704.

[3] 王婷,孙志敏,武志伟. P204-TBP 体系协同萃取稀土铈的实验研究[J]. *四川冶金*, 2021, 43(4): 9 - 12.
WANG Ting, SUN Zhimin, WU Zhiwei. Experimental study on cooperative extraction of rare earth cerium by P204-TBP system [J]. *Sichuan Metallurgy*, 201, 43(4): 9 - 12.

[4] PEEK Edgar Manfred Lawrence. Chloride pyrohydrolysis:

Lixiviant regeneration and metal separation [D/OL]. 1996: 1427 - 1427.

[5] NARIN B. Simulation of jet engines and thermoeconomic optimization of a cogeneration system incorporating J-79 turbojet engine [D]. Ankara: Middle East Technical University, 2001.

[6] 王海林,张振林,杨绿. 废酸焙烧再生炉内流场的数值模拟 [J]. *昆明理工大学学报: 理工版*, 2009, 34(3): 12 - 16.
WANG Hailin, ZHANG Zhenlin, YANG Lyu. Numerical simulation on flow field in spray roast furnace for acid regeneration [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology)*, 2009, 34(3): 12 - 16.

[7] SCHIEMANN M, WIRTZ S, SCHERER V, et al. Spray roasting of iron chloride FeCl_2 : Numerical modelling of industrial scale reactors [J]. *Powder technology*, 2013, 245: 70 - 79.

[8] SCHIEMANN M, WIRTZ S, SCHERER V, et al. Spray roasting of iron chloride FeCl_2 : laboratory scale experiments and a model for numerical simulation [J]. *Powder technology*, 2012, 228: 301 - 308.

[9] WU Y, Li H, BIAN X, et al. Green and Short Preparation of CeO_2 nanoparticles with large specific surface area by Spray Pyrolysis [J]. *Materials*, 2021, 14(17): 4963.

[10] 李赛楠. 稀土氯化物液滴运动规律对制备稀土纳米氧化物的影响 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
LI Sainan. Effect of droplet motion of rare earth chloride on preparation of rare earth nano-oxid [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2020.

[11] 刘晓辉. 氯化铈溶液热解制备氧化铈的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
LIU Xiaohui. Study on the cerium oxide prepared by pyrolysis of cerium chloride solution [D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.

[12] 李红. CeCl_3 溶液直接制备大比表面积 CeO_2 的研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
LI Hong. The study of direct preparation of CeO_2 with large specific surface area by CeCl_3 solution [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2020.

[13] MENTER F R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications [J]. *AIAA Journal*, 1994, 32(8): 1598 - 1605.

[14] SHIH T H, LIOU W W, SHABBIR A, et al. A new κ - ϵ eddy viscosity model for high reynolds number turbulent flows [J]. *Computers & Fluids*, 1995, 24(3): 227 - 238.

[15] 姜晓明, 聂宇宏, 金云学, 等. 基于组分输运模型的 SCR 烟气脱硝系统模拟及优化 [J]. *热力发电*, 2016, 45(11): 106 - 113.
JIANG Xiaoming, NIE Yuhong, JIN Yunxue, et al. Numerical simulation and optimization of SCR denitration system based on component transport model [J]. *Thermal Power Generation*, 2016, 45(11): 106 - 113.

[16] 蓝少健, 朱冬生, 钟家淞, 等. 波纹板式换热器的数值模拟

- [J]. 化学工程, 2010, 38(8): 18-21.
- LAN Shaojian, ZHU Dongsheng, ZHONG Jiasong, et al. Numerical simulation of corrugated plate heat exchanger [J]. Chemical Engineering (China), 2010, 38(8): 18-21.
- [17] MAGNUSSEN B F, HJERTAGER B H. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion [C] // Symposium (international) on Combustion. Elsevier, 1977, 16(1): 719-729.
- [18] 刘豪晶. 单液滴氯化铈制备二氧化铈过程动力学及热力学研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- LIU Haojing. Process kinetics and thermal performance of cerium oxide prepared by single drop of cerium chloride research [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2020.
- [19] JOHANSSON S, GEZA V, WESTERBERG L G, et al. Characteristics of flow and temperature distribution in a Ruthner process [C] // International Scientific Colloquium Modelling for Material Processing: 16/09/2010 - 17/09/2010. University of Latvia Press, 2010: 317-322.

Numerical simulation of cerium chloride droplet pyrolysis in a spray roasting reactor

WU Yongfu¹, ZHANG Songsong¹, WANG Zhenfeng², DONG Yunfang², LIU Zhongxing², LIU Yubao³

(1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

3. Baotou Rare Earth Research Institute Bayan Obo State Key Laboratory of Rare Earth Resources Research and Comprehensive Utilization, Baotou 014030, China)

Abstract: At present, the Ruthner type spray roasting reactor has been widely used in the process of recovering acid washing liquid in iron and steel industry. At present, the demand for solid spherical CeO₂ particles is constantly expanding, which makes the large-scale production of CeO₂ particles with the Ruthner type spray roasting reactor attractive prospect. Since the roasting reaction process is difficult to be characterized by experiment, using ANSYS Fluent simulation software to simulate the roasting reaction process, the process of CeO₂ particles generated by CeCl₃ pyrolysis can be intuitively displayed. In this study, thermogravimetric experiments were performed to verify that the pyrolysis processes of iron chlorides and cerium chlorides were identical, but the temperature was different: CeCl₃ droplet completely lost free water at 200 °C, and completely reacted at 500 °C. FeCl₂ drops completely lose free water at 180 °C, and react completely at 420 °C. FeCl₃ droplets completely lose free water at 160 °C, and react completely at 410 °C, so it is theoretically feasible to produce CeO₂ particles using a reactor that treats acid wash. Further, the distribution of temperature field, velocity field and concentration field in the reactor was explored by using the two-phase flow and component transport models in the simulation software package. The results showed that the higher the temperature in a certain region, the faster the corresponding air flow and particle movement velocity.

Key words: cerium chloride; ruthner type spray roasting reactor; numerical simulation; spray pyrolysis; pyrolysis process