

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.05.022

不同钙化剂对高钒渣酸浸提钒的影响

范 坤, 李曾超, 李子申, 王炜鹏, 章苇玲, 郑海燕, 沈峰满

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:针对传统钒渣钠化焙烧-水浸提钒工艺的不足,确定对钒渣钙化焙烧-酸浸提钒进行研究。在理论分析的基础上,本研究以高钒渣为原料,研究了钙化焙烧-酸浸提钒过程中 3 种钙化剂(CaSO_4 、 CaCO_3 、 CaO)的焙烧机理以及对提钒效果的影响。研究表明:钒浸出率随焙烧温度的升高先增大后减小,且在 1 450 K 时达到最大值;钙化剂配比为 100% CaSO_4 时提钒率最大;在目前实验室研究条件下,钒的浸出率最大可达 93.53%。

关键词:高钒渣;钙化焙烧;钙化剂;浸出;提钒率

中图分类号:TF841.3

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2015)05-151-06

Effect of different calcification agents on vanadium extraction from high-vanadium slag by calcified roasting-acid leaching

FAN Kun, LI Zengchao, LI Zishen, WANG Weipeng, ZHANG Weiling,
ZHENG Haiyan, SHEN Fengman

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P.R.China)

Abstract: Compared with the traditional technology of vanadium extraction from vanadium slag, a new process of classified roasting-acid leaching is researched in this study. Based on the theoretical analysis on the principle of calcified roasting process, the roasting mechanism and the effect of three kinds of calcification agents (CaSO_4 , CaCO_3 and CaO) on vanadium extraction in the calcified roasting and acid leaching processes are investigated in which high-vanadium slag is used as raw material. Research results show that the leaching ratio of vanadium increases with the increasing of roasting temperature when the temperature is lower than 1 450 K. The leaching ratio reaches maximum at 1 450 K, and then comes down. The best calcification agent composition is 100% CaSO_4 . By controlling the experimental conditions, the leaching ratio of vanadium in high-vanadium slag can reach 93.53%.

Key words: high-vanadium slag; calcified roasting; calcification agents; leaching; vanadium extraction ratio

收稿日期:2015-03-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51374061);辽宁省自然科学基金项目(201202064);中央高校基本科研业务费项目(N120402004)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (51374061), Natural Science Foundation of Liaoning Province (201202064) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (N120402004).

作者简介:范坤(1990-),男,主要从事非高炉炼铁、提钒、提钛等研究。

郑海燕(联系人),女,东北大学副教授、博士,主要从事钢铁冶金理论与工艺等研究,(E-mail)Zhenghy@smm.neu.edu.cn。

稀有金属钒是一种重要的战略物资,主要应用于钢铁工业、国防尖端技术、化学工业以及轻纺工业等领域。世界上钒的资源丰富,分布广泛,但无单独可供开采的富矿,而是以低品位与其他矿物共生。钒钛磁铁矿已经是当今世界钒生产的主要来源^[1-3]。在中国,目前用于实际生产中的直接提钒原料是吹炼含钒生铁得到的钒渣。将钒渣中的钒转化为水溶性钒的传统方法是氧化钠化焙烧-水浸提钒。但这种方法存在能耗高、效率低且生产过程中排放出大量的 HCl、Cl₂ 等有毒气体及含高浓度氯化钠的废水,造成严重的环境污染等缺陷^[4-6]。除此之外,钠化焙烧提钒技术不适用于高钙钒渣。近年来,伴随中国钢产量的迅速增长,钒需求量逐渐上升。因此,在传统提钒方法的基础上,研究探索出一种短流程、低成本、无污染的提钒新工艺已迫在眉睫,也是未来提钒新技术的发展方向。

近年来,中国冶金工作者开展了对钒渣氧化钙化焙烧-酸浸预提钒工艺的研究^[7-12],即钒渣加钙化剂进行钙化焙烧后,经酸浸、水解得到 V₂O₅。该提钒方法的优点是:焙烧过程中无污染,避免添加苏打在高温焙烧时炉料易黏结的问题,同时,避开金属钠离子的引入,减少了氯离子对设备侵蚀和环境污染;对钒渣中氧化钙含量没有严格要求;浸出渣不含钠盐而富含钙,有利于综合利用。笔者针对钙化焙烧-酸浸提钒工艺研究,重点考察了钙化焙烧过程中钙化剂的种类及配比对酸浸提钒效果的影响。

1 实验理论研究

在本研究中选用了 3 种钙化剂 CaSO₄、CaCO₃ 及 CaO。分别就这 3 种钙化剂在焙烧过程中进行的反应进行了相关热力学计算。

钙化焙烧反应的实质是使钒的氧化物与钙化剂发生反应生成酸溶性或碱溶性的钒的钙盐^[13]。无论采用何种钙化剂,都大致分为 3 个过程^[14]:钒矿物的组织结构被破坏;低价钒氧化物氧化生成 V₂O₅;V₂O₅ 与钙化剂结合,生成了钒酸钙 xCaO·V₂O₅ (x=1,2,3)。这 3 种物质均为酸溶性物质,但在酸性溶液中其溶解度都有一定差异,溶解性为:CaV₂O₆(偏钒酸钙) > Ca₂V₂O₇(焦钒酸钙) > Ca₃V₂O₈(正钒酸钙)^[7-8]。因此,实验期望得到更多的钙化反应产物 CaV₂O₆,以提高钒的浸出回收率,也可由此确定焙烧物料中 Ca 与 V 的质量之比为 1:2。

1.1 钙化剂 CaSO₄ 的焙烧机理

CaSO₄ 为钙化剂时焙烧过程中可能发生的钙化反应如下:

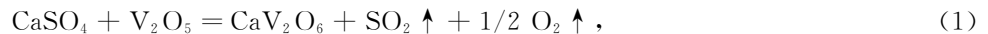


图 1 为式(1)-(3)钙化反应的标准吉布斯自由能变化。

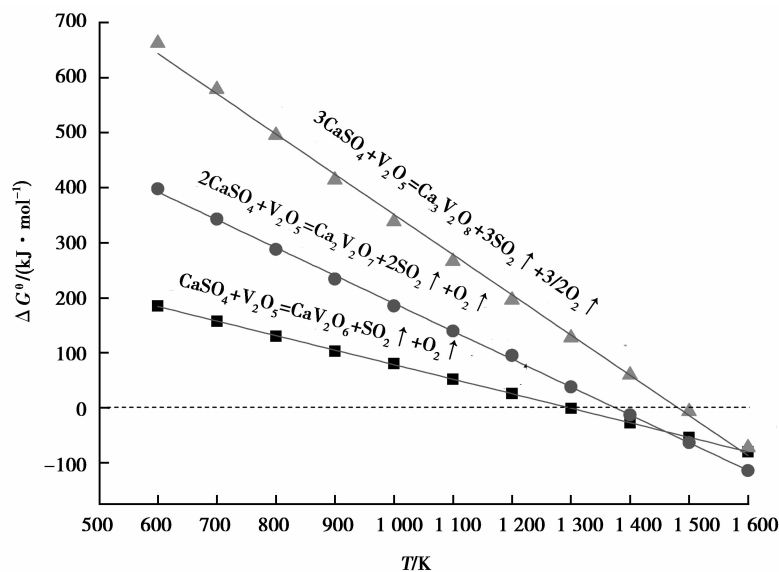


图 1 钒渣-CaSO₄ 体系钙化反应标准自由能变化

Fig.1 Standard free energy change of calcification reaction in system of vanadium slag-CaSO₄

由图 1 可知,当焙烧温度高于 1 250 K 时, CaV_2O_6 开始生成;温度高于 1 400 K 时, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的转化反应开始;当温度高于 1 450 K 时, $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 开始生成。故将试验温度设定在 1 250~1 450 K 时,可使式(1)充分反应而抑制式(2)、(3)的进行,从而得到较多酸溶性较大的 CaV_2O_6 。

1.2 钙化剂 CaCO_3 及 CaO 的焙烧机理

相关文献^[15-16]研究表明: CaCO_3 急剧分解的温度为 550 °C,稍高于理论温度 534 °C,一般从动力学因素考虑,离解温度稍大于理论温度。故在本研究设定的焙烧温度(>1 000 °C)下 CaCO_3 可完全分解成 CaO ,其焙烧实质则为 CaO 的焙烧过程。 CaO 在焙烧过程中可能发生的钙化反应如下:



图 2 为式(4)-(6)钙化反应的标准吉布斯自由能变化。

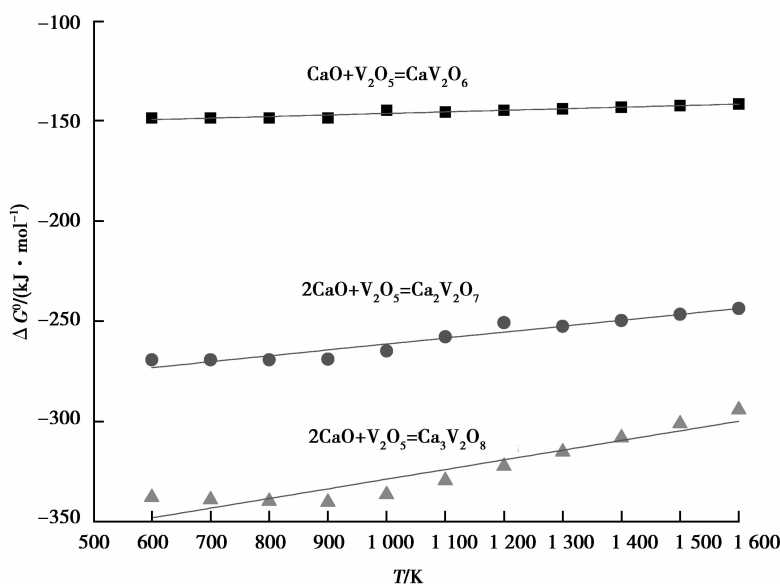


图 2 钒渣-CaO 体系钙化反应标准自由能变化

Fig.2 Standard free energy change of calcification reaction in system of vanadium slag-CaO

由图 2 可知,焙烧过程中 CaO 参与的钙化反应在计算选定的温度范围内均可发生,且在某一特定温度下,较先生成 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$,而不易生成最易溶于酸的 CaV_2O_6 。故从热力学角度,相比较于 CaSO_4 , CaCO_3 、 CaO 作为钙化剂在焙烧过程中更易于发生钙化反应,对焙烧温度要求不高,但焙烧产物相对不利于钒的浸出。

2 实验材料及方法

本实验研究主要是考察不同焙烧温度下,不同配比的 3 种钙化剂对提钒率的影响,并确定最佳焙烧温度和钙化剂配比。

2.1 实验原料

实验中使用的原料为高钒渣,其化学成分见表 1,物相分析见图 3。 CaSO_4 、 CaCO_3 、 CaO 分析纯物料作为焙烧添加剂, H_2SO_4 溶液作为浸出试剂。

表 1 高钒渣化学组成(XRF)

Table 1 Chemical composition of high vanadium slag(XRF)							
成分	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
质量分数 /%	36.04	18.82	13.30	11.52	3.57	2.96	1.72

2.2 实验方法

首先将提钒原料放入粉碎机,制成一定粒度(−200 目左右)的粉料并与钙化剂按一定比例(由于实验期望的产物为偏钒酸钙,故焙烧原料中 Ca 与 V 质量之比为 1:2)混合充分摇匀,称取一定量的混合料,用压球仪器在设定压力下制成一定规格的试样,随后放置在马弗炉中,在设定的温度下焙烧 2 h,直接取出后空冷;将焙烧后的试样再次放入粉碎机,制成粉料,称取一定量的焙烧料加入试管,配入一定浓度的硫酸溶液,在设定水浴温度下浸出 6 h;浸出结束后,通过低速离心机中离心达到固液分离的效果。对浸出渣进行充分清洗干燥后送至检测中心进行 XRD 及化学分析。

3 实验结果及分析

3.1 焙烧温度对提钒率的影响

在理论分析的基础上,图 4 给出了钒渣中分别添加 CaSO₄、CaCO₃ 和 CaO 钙化剂,不同温度下焙烧 2 h 后并在相同酸浸条件下得到的钒浸出率(η)。

图 4 表明,焙烧温度低于 1 450 K 时,随焙烧温度的升高钒浸出率增大;当温度为 1 450 K 时转化率最高;继续升高温度钒转化率下降,这是因为焙烧温度过高时,钒渣的 SiO₂ 参加反应形成低熔点玻璃相硅酸盐,即温度过高时易发生烧结现象,不利于低价钒的转化和浸出^[17]。另外,随着焙烧温度的提高,更多的钒会进入不易溶于酸的 Ca₂V₂O₇ 和 Ca₃V₂O₈,不利于钒的浸出。故综合热力学计算结果,确定焙烧温度为 1 450 K。

3.2 钙化剂配比对提钒率的影响

焙烧温度 1 450 K、不同钙化剂配比条件下的提钒率如图 5、6 所示。其中,图 5 为 CaSO₄ 与 CaCO₃ 或 CaO 进行二元混合作为钙化剂,其不同配比对提钒率的影响;

图 6 为 CaSO₄、CaCO₃ 和 CaO 三元混合作为钙化剂,其不同配比对提钒率的影响。

由图 5、6 可知,随 CaCO₃ 加入量的增加,提钒率逐渐降低;随 CaO 加入量的逐渐增加,提钒率逐渐降低。因此,可知钙化剂中 CaSO₄ 的含量越高,提钒率越高。当钙化剂为 100% CaSO₄ 时,提钒率最高,达到 93.53%。

通过理论分析可知,由于 CaCO₃ 和 CaO 在焙烧反应过程中比较容易与 V₂O₅ 反应生成 Ca₃V₂O₈,故对 CaSO₄ 与 V₂O₅ 的反应就起到了抑制作用,即抑制 V₂O₅ 中钒元素向相对较易溶于硫酸溶液的焙烧产物 CaV₂O₆ 迁移,从而降低了提钒率。

3.3 钙化焙烧后钒渣的 XRD 分析

为进一步探究 3 种钙化剂在焙烧过程中的反应机理,将单独使用 CaSO₄、CaCO₃、CaO 作为钙化剂与钒

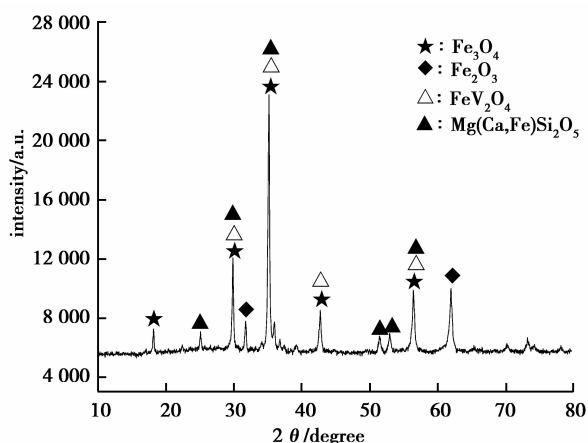


图 3 高钒渣矿样 X 射线衍射图谱
Fig.3 XRD pattern of high-vanadium slag

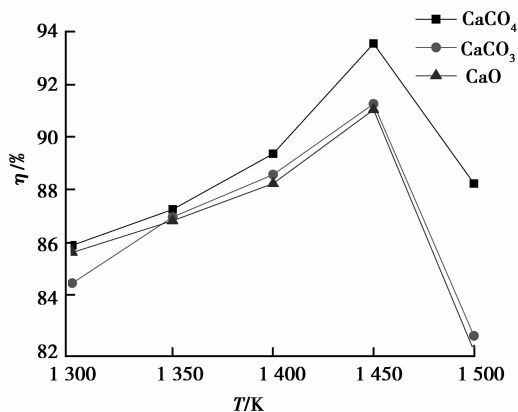


图 4 不同焙烧温度下钒的浸出率
Fig.4 Effect of roasting temperature on vanadium extraction ratio

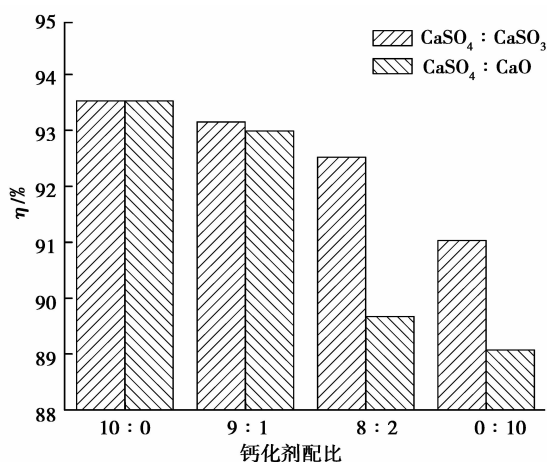


图5 二元混合钙化剂对比对提钒率的影响

Fig.5 Effect of calcification agents composition on vanadium extraction ratio

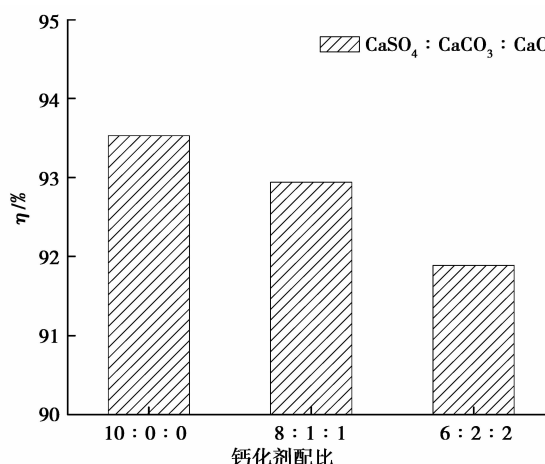


图6 三元混合钙化剂对比对提钒率的影响

Fig.6 Effect of calcification agents ratio on vanadium extraction ratio

渣焙烧后的焙烧料进行XRD检测,其物相组成对比如图7所示。

由XRD分析结果可知,在1450 K的焙烧温度下,CaSO₄作为钙化剂可使钒渣中钒最大程度地形成易溶于硫酸溶液的CaV₂O₆,而CaCO₃及CaO作为钙化剂时,钒渣中钒则较多地进入了Ca₂V₂O₇和Ca₃V₂O₈,生成的CaV₂O₆量相对较少。故XRD检测结果与理论分析结果一致,且与提钒率相对应。

4 结论

通过对高钒渣与不同种类及配比的钙化物添加剂共焙烧及酸浸提钒过程的研究,结合XRD、ICP等检测手段,得到以下主要结论:

1)高钒渣钙化焙烧-酸浸过程中,焙烧温度对提钒率的影响是先升高后降低,以1450 K时效果最佳。

2)高钒渣钙化焙烧-酸浸过程中,选取CaSO₄、CaCO₃、CaO中的一种作为钙化剂时,CaSO₄的钙化焙烧效果最好。

3)高钒渣钙化焙烧-酸浸过程中,CaSO₄、CaCO₃、CaO钙化剂二元及三元混合时,CaSO₄含量越高,提钒率越高,100%CaSO₄时提钒率最高,在目前实验室研究条件下,钒的浸出率最大可达93.53%。

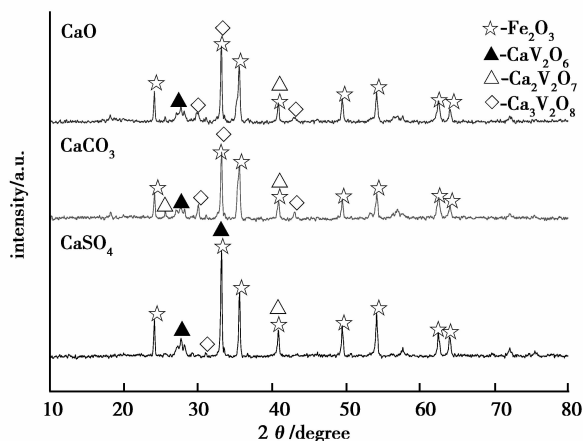


图7 高钒渣焙烧产物X射线衍射图谱

Fig.7 XRD patterns of roasted product

参考文献:

- [1] 张冬清, 李运刚, 张颖异. 国内外钒钛资源及其利用研究现状[J]. 四川有色冶金, 2011(2): 1-6.
ZHANG Dongqing, LI Yungang, ZHANG Yingyi. The current research situation of vanadium and titanium resources and its utilization at home and abroad [J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2011(2): 1-6.(in Chinese)
- [2] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of vanadium; a review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(3):793-805.
- [3] 李季, 张衍林. 钒矿资源及提钒工艺综述[J]. 湖北农机化, 2009(1): 60-61.
LI Ji, ZHANG Yanlin. Summary on vanadium ore and vanadium recovery process[J]. Hubei Agricultural Machinery, 2009(1): 60-61.(in Chinese)
- [4] 叶国华, 童雄, 路璐. 含钒钢渣资源特性及其提钒的研究进展[J]. 稀有金属, 2010, 34(5): 769-775.

- YE Guohua, TONG Xiong, LU Lu. Resource characteristics of vanadium-bearing steel slag and progress in extracting vanadium from It [J]. *Rare Metals*, 2010, 34(5): 769-775.(in Chinese)
- [5] 翁庆强, 黄斌, 蒲年文. 钒渣生产五氧化二钒实践[J]. *四川冶金*, 2011, 33(5): 5-8.
WENG Qingqiang, HUANG Bin, PU Nianwen. Vanadium dregs production vanadium pentoxide production [J]. *Sichuan Metallurgy*, 2011, 33(5): 5-8.(in Chinese)
- [6] 金丹. 钒渣焙烧-浸出过程的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010: 1-15.
JIN Dan. Experimental study on roasting and leaching process of vanadium slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2010: 1-15.(in Chinese)
- [7] 陈厚生. 钒渣石灰焙烧法提取 V_2O_5 工艺研究[J]. *钢铁钒钛*, 1992, 13(6): 1-9.
CHEN Housheng. Study on the extraction of V_2O_5 from vanadium-bearing slag by lime roasting process [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1992, 13(6): 1-9.(in Chinese)
- [8] 李兰杰, 张力, 郑诗礼, 等. 钒钛磁铁矿钙化焙烧及其酸浸提钒[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(4): 573-578.
LI Lanjie, ZHANG Li, ZHENG Shili, et al. Acid leaching of calcined vanadium titanomagnetite with calcium compounds for extraction of vanadium [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(4): 573-578.(in Chinese)
- [9] Aarabi-Karaszani M, Rashchi F, Mostoufi N, et al. Leaching Of Vanadium From Ld Converter Slag Using Sulfuric Acid [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 102(1-4):14-21.
- [10] 曹鹏. 钒渣钙化焙烧试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2012, 33(1): 30-34.
CAO Peng. Research on vanadium slag roasted with calcium salt [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2012, 33(1): 30-34.(in Chinese)
- [11] Yi P, Wu B, Jing W, et al. A production method of vanadium oxide using extraction; China, WO 2010057412 A1 [P]. 2009-10-29.
- [12] 张中豪, 王彦恒. 硅质钒矿氧化钙化焙烧提钒新工艺[J]. *化学世界*, 2000, 41(6): 290-292.
ZHANG Zhonghao, WANG Yanheng. A new process of vanadium extraction from silica based vanadium ore by oxidation roasting with calcium compounds [J]. *Chemical World*, 2000, 41(6): 290-292.(in Chinese)
- [13] 梁坚. 钒钛磁铁矿提钒的氧化焙烧过程的探讨[J]. *广西化工技术*, 1975(4): 46-56.
LIANG Jian. Discussion on the oxidizing roasting process in vanadium extraction from vanadium-bearing titanomagnetite[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 1975(4): 46-56.(in Chinese)
- [14] 廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 121-131.
LIAO Shiming, BO Tanlun. Foreign vanadium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 121-131.(in Chinese)
- [15] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 63-64.
FU Chongshuo. Nonferrous metallurgy principle [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 63-64.(in Chinese)
- [16] 冯云, 陈延信. 碳酸钙的分解动力学研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2006, 25(3): 140-145, 154.
FENG Yun, CHEN Yanxin. Development of research on calcium carbonate for decomposed kinetics [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 25(3): 140-145, 154.(in Chinese)
- [17] 李晓军. 钒渣中尖晶石生长规律及钒渣钙化焙烧机理的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
LI Xiaojun. Research on spinels growth law and calcification roasting mechanism of vanadium slag [D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.(in Chinese)

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.05.023

钛渣流态化氯化流动特性的数值模拟

刘松利,朱奎松,向俊一,黄攀

(攀枝花学院 资源与环境工程学院,四川 攀枝花 617000)

摘要:基于双流体模型,结合钛渣的物性参数,采用 Fluent 软件对钛渣流态化氯化过程的数学模型进行了模拟,通过不同的临界流化速度,对钛渣流态化氯化的流动特征进行了研究。结果表明:Grace 修正公式适合钛渣流态化氯化最小流化速度的计算;在最小流化速度下,床层首先形成乳相,随着流化时间的延长,在中部形成小气泡;在完全流化速度下,床层首先经历节涌过程,然后进入完全流化。

关键词:钛渣;流化床;临界流化速度;流动特性;数值模拟

中图分类号:TQ051.13;TQ021.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-582X(2015)05-162-07

Numerical simulation for flow characteristics in titanium slag fluidization

LIU Songli, ZHU Kuisong, XIANG Junyi, HUANG Pan

(Resources and Environmental Engineering College, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, P.R.China)

Abstract: The flow characteristics of chlorination of titanium slag in a fluidized bed are studied based on two-fluid model combined with physical properties of titanium slag with Fluent under different critical fluidizing velocities. Numerical results indicate that the modifier formula by Grace is more suitable for calculating the minimum fluidization velocity of chlorination of titanium slag. Furthermore, it also shows that, under minimum fluidization velocity, emulsion phase emerges first in the bed, and then some small bubbles take place, while under complete fluidization velocity, slugging processes at the beginning, and then it turns to be complete fluidization.

Key words: titanium slag; fluidized bed; critical fluidizing velocity; flow characteristic; numerical simulation

四氯化钛是生产海绵钛及其合金的重要中间原料,目前,其生产工艺包括沸腾氯化(流态化氯化)、熔盐氯化等,其中,流态化氯化以氯气为气体相,钛渣和石油焦的混合物为固相,反应在气-固两相中进行,与其他生产工艺比较,流态化氯化具有成本低、原料和设备利用率高及热交换效率高等诸多优势^[1-2],因此被广泛应用于国外四氯化钛的生产。

流态化氯化温度一般控制在 1 000~1 100 ℃。钛渣因含有 Ca、Mg 等元素,当氯化温度为 800 ℃时,Ca 和 Mg 等元素优先于 Ti 氯化生成 CaCl₂ 和 MgCl₂,由于 CaCl₂ 和 MgCl₂ 的熔点低(分别为 772 ℃和 714 ℃),故在氯化后两者呈熔融状态,随着氯化时间的延长导致整个床层出现粘结失流,因此,目前流态化氯化工艺对原料质量要求较高:TiO₂ 品位越高越好(一般大于 92%),Ca 和 Mg 等杂质的总含量低(一般小于 1.5%)^[3]。目前,西昌地区的钛渣大部分不能满足流态化氯化的要求,许多研究者针对该钛渣特性,通过对

收稿日期:2015-05-25

基金项目:海绵钛结构致密及其调控技术研究(2012CY-G-7)。

Supported by Study on Compact Structure and Controlling Technology of Titanium(2012CY-G-7).

作者简介:刘松利(1972-),男,副教授,博士,主要从事钒钛磁铁矿综合利用研究,(E-mail)zksping@cqu.edu.cn。

流化床反应器进行设计改造以满足流态化的要求。徐聪等^[4]采用一种将提升管和湍床串联使用的组合式流化床氯化钛渣,减小了流化床内粘结。流态化氯化钛渣导致流化床产生失流的现象,床内气固两相流动性复杂,具有非线性,可通过对流化床反应器的设计和放大进行解决,目前,实验室研究存在投入高、耗时长等缺点。随着计算机技术的发展,数值模拟逐渐成为气固两相流研究的重要方法之一。通过研究钛渣流态化过程中不同临界流化速度下的流动特征,可进一步判断床内气固相转变,为反应器设计奠定基础。

笔者建立了一个钛渣流态化氯化流动特性预测模型,主要讨论了表观操作气速、气固相间的曳力等方面的内容。依据传统的最小流化速度和完全流化速度的概念和计算方法计算了钛渣的最小流化速度和完全流化速度;通过对 B 类颗粒的钛渣在相关临界流化速度下的流态化过程进行冷态数值模拟计算,得到了钛渣流态化过程的流体动力学特征;预测模型结合流体动力学软件 Fluent 在相关临界流化速度下得到流动特性与相关研究一致。

1 钛渣流态化临界流化速度

Wen-yu 在大量实验研究基础上,提出了雷诺数范围 0.001~4 000,粒径范围为 0.002~1.97 cm,床层孔隙率范围为 0.136~1 的最小流化速度计算公式^[5]为

$$\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu_g} = [C_1^2 + C_2 \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2}]^{1/2} - C_1, \quad (1)$$

式中: d_p 为颗粒直径; u_{mf} 为最小流化速度; ρ_g 为气体密度; μ_g 为气体黏度; d 为颗粒直径; C_1 和 C_2 为常数。

Grace 等^[6]在 1982 年提出:B 类颗粒气速达到最小流化速度气泡在分布板位置形成长大最后到上表面破裂,针对气固两相流,当式(1)中 $C_1 = 27.2$, $C_2 = 0.040 8$ 时更能满足气固系统最小流化速度的计算。

Gupta 等^[7]提出了基于多组分颗粒系统重颗粒和大颗粒开始流化的颗粒系统完全流化速度的计算公式,计算出相应的理论计算值为

$$\frac{1.75}{\varphi_s \varepsilon_{if}^3} Re_{if}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{if})}{\varphi_s^2 \varepsilon_{if}^3} Re_{if} = Ar, \quad (2)$$

式中: $A = \frac{1.75}{\varphi_s \varepsilon_{if}^3}$; $B = \frac{150(1 - \varepsilon_{if})}{\varphi_s^2 \varepsilon_{if}^3}$; Re_{if} 为完全流化下雷诺数; ε_{if} 为完全流化下床层空隙率; φ_s 为颗粒球形度; Ar 为阿基为德数。

2 钛渣流态化数学模型

钛渣流态化数学模型以双流体模型为基础,通过 Fluent 软件计算钛渣在最小流化速度和完全流化速度下的流动特性。

2.1 双流体数学模型

双流体模型是将颗粒作为拟流体,认为固相和流体相共同存在且互相渗透的连续介质模型^[8]。Fluent 软件提供的描述气-固两相流的流体连续和动量控制有以下方程。

连续方程:

$$\text{气相为} \quad \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g) = 0, \quad (3)$$

$$\text{固相为} \quad \frac{\partial((1 - \varepsilon_g) \rho_p)}{\partial t} + \nabla \cdot ((1 - \varepsilon_g) \rho_p \mathbf{u}_p) = 0. \quad (4)$$

动量方程:

$$\begin{aligned} \text{气相为} \quad & \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g \mu_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g \mathbf{u}_g) = \\ & \nabla \cdot (\varepsilon_g \tau_g + \varepsilon_g \rho_g g - \varepsilon_g \nabla P - \beta(\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_p)), \end{aligned} \quad (5)$$

固相为

$$\frac{\partial(1-\epsilon_g)\rho_p\mu_p}{\partial t} + \nabla \cdot (1-\epsilon_g)\rho_p \boldsymbol{\mu}_p \boldsymbol{\mu}_p = \nabla \cdot (1-\epsilon_g)\boldsymbol{\tau}_p + (1-\epsilon_g)\rho_p g - (1-\epsilon_g)\nabla P + \beta(\boldsymbol{\mu}_g - \boldsymbol{\mu}_p)。$$
 (6)

式中: ϵ 为空隙率; ρ 为密度; μ 为黏度; β 为气固界面曳力函数; t 为时间; ΔP 为压强;下标 p 和 g 分别表示固体颗粒和气体。

2.2 模型方程主要参数的确定

为求解上述模型方程,需要明确 4 个重要的参数,分别为气相黏性系数、固相黏性系数、颗粒相压力气和固相间曳力系数。

气固两相黏性系数根据牛顿粘性定律计算^[9]为

$$\boldsymbol{\tau}_m = \boldsymbol{u}_m \left[\nabla \boldsymbol{u}_m + (\boldsymbol{u}_m)^\top - \frac{2}{3}(\nabla \boldsymbol{u}_m)I \right],$$
 (7)

式中,下标 m 可取 p 和 g,分别代表固相和气相。

颗粒相压力采用链式求导得

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial x_i} = \frac{\partial \rho_s}{\partial \epsilon_s} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial x_i} = G(\epsilon_g) \frac{\partial \epsilon_s}{\partial x_i},$$
 (8)

式中, $G(\epsilon_g)$ 为固相碰撞系数,可以用指数函数表达^[14]为

$$G(\epsilon_g) = -G_0 \exp(C(\epsilon_0 - \epsilon_g)),$$
 (9)

式中,相关参数取值为: $G_0 = 1 \text{ Pa}$, $C = 230$ 。

2.3 曳力模型

合理的曳力模型被用于封闭动量方程(3)和(4)中的气固相间阻力系数。为了能够正确模拟出气泡相,气固两相之间的 Gidaspow 曳力模型能够计算颗粒体积分数较小的情况,定量预测气泡相的效果比较好^[10],因此,选择该曳力模型进行模拟研究。

Gidaspow 曳力模型为

$$\beta = 150 \frac{(1-\epsilon_g)^2 \mu_g}{\epsilon_g (\Phi_p d_p)^2} + 1.75 \frac{(1-\epsilon_g)\rho_g |\boldsymbol{u}_g - \boldsymbol{u}_p|}{\Phi_p d_p} \quad (\epsilon_g < 0.8),$$

$$\beta = \frac{3}{4} CD \frac{\epsilon_g (1-\epsilon_g)\rho_g |\boldsymbol{u}_g - \boldsymbol{u}_p|}{\Phi_p d_p} \epsilon_g^{-2.65} \quad (\epsilon_g > 0.8),$$
 (10)

式中,相间阻力系数 β 为曳力系数的函数。曳力系数 CD 表示为

$$CD = \begin{cases} \frac{24}{\text{Rep}} [1 + 0.15(\epsilon_g \text{Rep})^{0.687}] & (\text{Rep} > 1000), \\ 0.44 & (\text{Rep} < 1000); \end{cases}$$
 (11)

式中: d_p 为颗粒直径,m; ρ_g 为气体密度; ρ_p 为颗粒密度; Φ_s 为球形度; u_{mf} 为最小流化速度; τ 为黏滞系数; β 为曳力函数。

3 不同临界流化速度下流动特性数值模拟

3.1 钛渣流态化物理模型

按照文献[11]的参数,同时为了便于气泡观察,数值模拟设计准三维流化床冷态模型。

模型具体尺寸(200 mm×20 mm×600 mm),分布板上均匀布置(梅花型布孔方式)了 46 个直径 1 mm 的小孔,分 3 排,孔中心距为 1.5 mm,开孔率为 0.85%。数值模拟的几何模型如图 1 所示。

3.2 计算模拟参数

攀枝花钛渣的相关物性和计算机模拟条件参数如表 1 所示。钛渣氯化流态化过程主要研究最小流化速度和完全流化速度下的流动特性。最小流化速度的理论计算应用 Wen-yu^[5]提出的经验计算公式和 Grace 等^[6]对 Wen-yu 公

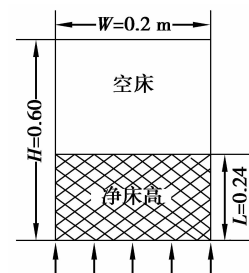


图 1 流化床 2D 模型

Fig.1 2D model of fluidized-bed

式的修正公式;当床层进入稳定流化阶段时,则应用 Gupta^[7]提出的完全流化速度经验公式进行计算。

表 1 模拟计算的边界条件

Table.1 Boundary conditions for simulation calculation

参 数	数值	参 数	数值
钛渣密度/(kg·m ⁻³)	3 800	网格数	400
钛渣直径/m	5.5×10 ⁻⁴	曳力模型	Gidaspow
钛渣初始体积分数	0.612	湍流模型	RNG
氯气密度/(g·L ⁻¹)	3.17	求解算法	Simple
初始静床高	0.24	内摩擦角	30°
Wen-yu 公式预测最小流化速度	0.312	恢复系数	0.95
Grace 公式预测最小流化速度	0.345	时间步长	10 ⁻⁵
Gupta 公式预测完全流化速度	1.2	时间步数	200 000

3.3 基于 Fluent 软件的数值模拟方法

模型采用 Fluent 6.3.26 计算流体力学软件包的数值模拟,即综合式(1)-(11)的求解,其中 Gidaspow 模型为 Fluent 软件自带模型。模型方程采用有限容积法进行离散,计算方式为压力基隐式非稳态求解,应用 Simple 算法,选择粘性模型 RNG k - ϵ ,壁面处气固两相采用无滑移边界条件。动量差分格式为二阶迎风格式,为了使相间界面更加清晰和提高计算精度,体积分数差分格式采用 QUICK 格式。计算时连续性方程 X 和 Y 两个方向的动量方程残差精度为 10^{-4} ,湍动能 k 和湍动能耗散率 ϵ 残差精度为 10^{-3} ,其他参数取值见表 1 所示。

3.4 数值模拟结果分析

最小流化速度下的钛渣氯化流态化过程的数值模拟是研究在最小流化速度下床层的启动过程,研究对象主要是床层开始形成气泡的位置、大小和时间。在气泡认定时,将考虑气体孔隙率大于 85% 的区域认定为气泡^[12],由于气泡并非规则的圆形,一般以当量直径考虑,即以与气泡面积相等的圆的直径作为气泡直径,计算气泡当量直径的公式为

$$d_p = \sqrt{\frac{S}{\frac{1}{4}\pi}}, \quad (12)$$

式中: d_p 为气泡直径,m; S 为气泡当量面积,m²。

3.4.1 最小流化速度下钛渣流态化氯化过程分析

钛渣氯化过程最小流化速度下数值模拟结果主要表达了钛渣氯化的启动阶段。文中采用 Fluent 软件计算了 Wen-yu 方程和 Grace 对 Wen-yu 方程的修正式预测的最小流化速度下的床层行为,模拟结果如图 2 所示。

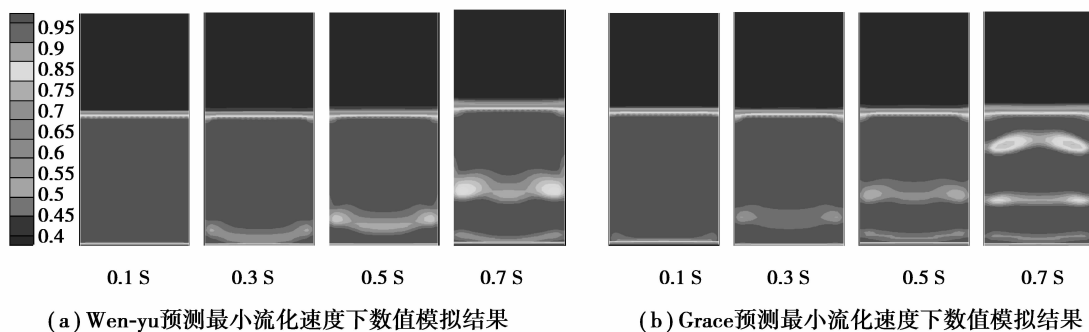


图 2 最小流化速度下钛渣体积分数数值模拟结果

Fig.2 Fluidized bed of Titanium slag Solids volume at minimum fluidization velocity

数值模拟对象为粒径 $500\ \mu\text{m}$ 、密度 $3\ 800\ \text{kg}/\text{cm}^3$ 的钛渣,该实验对象符合 Geldart^[13]对颗粒分类的 B 类($100\ \mu\text{m} \leq d \leq 600\ \mu\text{m}$, $1\ 400\ \text{kg}/\text{m}^3 \leq \rho \leq 4\ 000\ \text{kg}/\text{m}^3$),因其最小流化速度与初始鼓泡速度相等,流速一旦达到最小流化速度床层内就会出现气泡相和密相,因此 B 类颗粒常被作为鼓泡床的流化介质。本次数值模拟选择的钛渣为 B 类颗粒的范畴,按照 B 类颗粒的流动特性,当达到最小流化速度时,床层在分布板位置形成,随着表观流化时间延长,气泡上升、合并长大最后破裂。

根据数值模拟结果分析可知:在 $0 \sim 0.5\ \text{s}$ 之间,按照气泡理论分析床层开始并未形成气泡,床层形成的是乳相,随着流化时间的延长,乳相层沿床层逐渐上升和增宽,床层出现均匀膨胀。乳相的形成表明流态化初期沿着床层轴向存在速度梯度,这样就导致了在高度方向出现流态化不均匀现象,在流速较低的地方导致床层均匀膨胀,在流速较高的地方出现乳相。在 $0.5\ \text{s}$ 后,Wen-yu 方程预测得到的最小流化速度下 Fluent 数值计算结果表明:床层同样是乳相,而 Grace 对 Wen-yu 修正公式预测得到最小流化速度在 $0.7\ \text{s}$ 时,床层中乳相中开始有气泡产生。因此,B 类颗粒的钛渣进行流态化氯化时,Grace 方程相对于 Wen-yu 方程能够更加准确地预测钛渣氯化流态化的最小流化速度。

3.4.2 完全流化速度下钛渣氯化流态化过程分析

钛渣氯化过程完全流化速度下数值模拟主要了解钛渣进入充分流化后的流动特性,分析床层气固两相在床内体积分数的分布情况,文中采用 Fluent 软件计算了 Gupta 方程预测得到的完全流化速度下床层行为,模拟结果如图 3 所示。

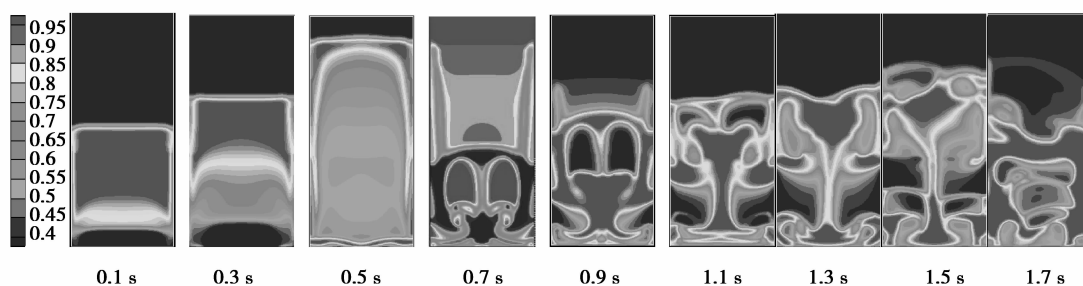


图 3 完全流化速度下钛渣体积分数的分布

Fig.3 Fluidized bed of Titanium slag Solids volume at complete fluidization velocity

根据图 3 分析可知,在完全流化速度下,钛渣氯化流态化在 $0 \sim 0.5\ \text{s}$ 之间,未进入鼓泡床阶段直接进入节涌床,随着流化时间的延长,床层开始进入完全流化状态,床层进入节涌床阶段主要是由于设计的流化床反应器床体高径比较大,导致在 $0 \sim 0.5\ \text{s}$ 床层进入节涌床。在 $0.5\ \text{s}$ 之后,气泡在床层中心和壁面位置形成,随着流化时间延长,气泡分布板位置开始形成的气泡和原有气泡之间发生并聚,导致气泡在上升过程逐渐长大,最后破裂。

3.4.3 钛渣完全流化状态下速度矢量分析

图 4 是流态化氯化还原床层进入完全流化状态在 $0.7 \sim 1.1\ \text{s}$ 床层钛渣的体积分数和速度矢量图,从图中可以看出钛渣的体积分数和速度,进入完全流态化后整个床层在气泡的扰动下进行循环;中心区域固体颗粒在气泡上升过程中呈现上升趋势,中心区域和气泡之间的固体颗粒出现向下运动趋势,气泡和壁面之间颗粒向下运动。数值模拟得到的钛渣流态化流化在完全流化速度下的固体颗粒速度矢量图与相关文献的研究结果(见图 5)相同。

3.4.4 完全流化速度下气泡直径分析

通过式(12)气泡大小以面积大小计量,结合图 3 分析,从气泡理论认定气泡,钛渣进入完全流化状态时,前 $0.5\ \text{s}$ 床层处于节涌状态,从 $0.7\ \text{s}$ 开始,床层气泡直径大小随着流化时间的延长,气泡直径逐渐增大。该数值模拟结果与文献[17]中结果一致。

为进一步从气泡变化的角度定量分析该模型的正确性,文中在完全流化速度下的数值模拟结果中选取了一组气泡(气泡从分布板位置开始形成到气泡破裂)变化过程,图 6 研究了气泡直径与分布板之间距离的关系。