



撞击流反应器制备纳米铜粉过程的流场多尺度分析

罗燕^{1,2}, 周剑秋^{1,2}, 郭钊², 周玉新³, 郭嘉³, 杨侠²

- (1. 南京工业大学 机械与动力工程学院, 南京 210009;
2. 武汉工程大学 机电工程学院, 武汉 430073;
3. 武汉工程大学 化工与制药学院, 武汉 430073)

摘要: 在撞击流技术制备纳米铜粉的实验反应体系中, 粒径的分布规律与流场混合尺度存在某种联系。采用数值计算方法, 从流场多尺度角度开展液体连续相撞击流反应器(LISR)强化制备过程分析。结果表明: 大尺度流体对流由桨叶旋转带动, 中等尺度湍流扩散强度与湍黏度和速度梯度关联, 小尺度流体黏性扩散与中等尺度湍流扩散类似; LISR 为制备纳米铜粉反应体系提供一个强烈压力波动区, 其微观状态下的反应体系随着压力波动区能量的传递和转换得以迅速实现, 并显著促进制备纳米铜粉反应过程的进行; LISR 中湍黏扩散作用显著, 能高效促进流体更加均匀, 有利于制备纳米铜粉反应体系。上述过程流场的多尺度分析, 对后期撞击流技术制备纳米铜粉的实验反应体系工艺优化具有指导意义。

关键词: 撞击流反应器; 纳米铜粉; 流场; 多尺度分析; 数值模拟

中图分类号: TQ 05

文献标志码: A

液体连续相撞击流反应器(Liquid-continuous impinging streams reactor, 简称 LISR)是近几年提出的一类新型过程反应器^[1], 其利用撞击流(Impinging streams, 简称 IS)技术来促进化学反应快速发生, 该类型反应器的重要特征是具有强化微观混合的特点, MAHAJAN 等^[2]实验研究了两股液体流撞击射流反应沉淀器, 利用流体微观混合层状模型计算其微观时间, 实验结果表明其微观混合特征时间至少小于 65 ms, 具有快速促进混合的特点; 胡慧等^[3]在研究新型撞击流反应器的高混合强度中, 基于湍流理论, 计算估计的撞击流反应器微观混合为 0.002~0.02 s, 远远小于搅拌槽反应器所需要的时间。纳米铜粉因其具有高活性、高比热容、高扩散率、高强度等系列优点^[4-6], 在化工行业中被广泛直接应用于催化剂和导电材料, 以及作为机械润滑领域中高级润滑添加剂^[7], 目前制备纳米铜粉的方法主要有液相还原法、机械化学法、电解法等, 但其存在制作成本高、工艺复杂等问题, 尤其是粒径分布范围太宽。将撞击流技术与传统的液相还原法相结合以制备高质量的纳米铜粉, 是本课题组成员目前正开展的一个创新研究课题, 本课题组周玉新

等^[8-9]利用撞击流反应器在碱性条件下, 用硼氢化钾还原硫酸铜制备纳米铜粉, 在很短时间内将反应体系中生成的氢氧化铜和氧化铜微粒还原成纳米铜, 成功制备出直径为 20~30 nm 高纯度的纳米铜粉, 且回收率高于 98%。另一方面, 学者们采用撞击流技术制备氧化镧超细粉体和氧化锆超细粉体, 所获得的超细粉体颗粒大小均匀、粒径分布较窄、粒度分布均匀^[10-12]。这些实验研究结果证实, 撞击流技术将制备纳米粉体传统工艺向前推进了一大步。但现有的国内外研究仍局限于对撞击流反应器本身结构工艺优化或基于流场数值模拟的反应器操作条件等参数的优化, 如 WANG 等^[13]提出一种新型结构的高频撞击流反应器制备 Fe₃O₄ 核壳纳米颗粒, 通过改变撞击频率来加速反应器中的宏观混合和初始扩散。GAO 等^[14]则侧重研究撞击流反应器本身结构参数对混合反应性能的影响。韦汉春等^[15]以撞击流反应器中的两个关键尺寸为变量, 对反应器中的流场进行数值模拟, 从而达到细化颗粒的目的。

然而, 本课题组前期的研究已经表明^[16-18], 撞击流反应器混合过程具有高度湍动、多态、时变非线性

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51276131); 湖北省自然科学基金资助项目(2013CFA025)

收稿日期: 2015-06-29; **修订日期:** 2015-10-24

通信作者: 周剑秋, 教授, 博士; 电话: 18627030163; E-mail: 63905752@163.com

等动力学特点, 撞击混合过程涉及到两个交互的过程: 宏观分散与微观混合, 其中微观混合属于小尺度流体混合行为。在撞击流技术制备纳米铜粉过程中, 粒径的分布规律必然与流场混合尺度行为关联, 尤其是与微观混合行为过程存在某种关联性, 为逐步探明这其中的规律。本文作者以制备纳米铜粉的反应体系为对象, 重点从流场多尺度角度入手开展混合过程的讨论, 引入不同尺度流体的标量输运方程模型比较分析流体的对流项与扩散项影响, 并讨论各尺度流体混合性能特征量分布, 以期对混合反应结晶的晶型、粒径大小等提供预判依据, 研究结果对于研究制备不同尺度粒径范围的纳米铜粉颗粒工艺将具有指导意义。

1 数值方法

1.1 控制方程

参考李希等^[19]对搅拌和管流实验中流体混合过程尺度分类方法, 即大尺度流体对流、中等尺度湍流扩散、小尺度微团变形与分子扩散, 为使计算更有效, 忽略源项, 在表征大尺度流体组分标量输运方程中忽略黏性和湍黏作用, 表征中等尺度流体组分标量输运方程中忽略对流和黏性作用, 表征小尺度流体组分标量输运方程中忽略湍黏作用, 据此将组分标量输运方程可简化为对应不同尺度的组分分数标量(ϕ_α)输运方程形式, 如式(1)~(3)所示:

$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} + U_j \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial x_j} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = \Gamma_T \frac{\partial^2 \phi_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} + U_j \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial x_j} = \Gamma_\alpha \frac{\partial^2 \phi_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} \quad (3)$$

式中: t 为时间量; U_j 为速度量; x_j 为坐标量; Γ_T 为湍流扩散系数; Γ_α 为分子黏性扩散系数。

对上述 3 个不同流体尺度标量输运方程, 实际中主体对流、湍流扩散和微团变形分子扩散在理论上均无法单独分析表征, 为此本文作者采用自定义函数表征各尺度流体分散强度的空间分布。

1.2 几何模型

撞击流制备纳米铜粉实验中, 实验台分为立式、卧式两种形式反应器。实验结果显示, 同工艺操作条件下二者所得纳米铜粉粒径分布与收率接近一致, 但

立式更有利于析出铜粉颗粒的收集, 更具工业化优势。以立式为对象, 建立几何模型如下图, 反应器筒径为 128 mm, 导流筒筒径与高度分别为 62 和 70 mm。

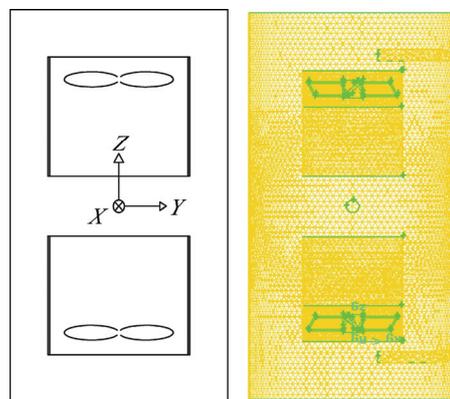


图1 反应器几何模型

Fig. 1 Geometric model of LISR

比照实验条件, 数值模拟采用的边界条件如下:

- 1) 忽略反应器内温度变化;
- 2) 常压操作;
- 3) 自定义 3 种工作流体: 溶剂为 8 mol/L 的氢氧化钾溶液, 两种进口溶液 A、B 分别为硫酸铜溶液和硼氢化钾溶液, 3 种流体物理性质(包括密度和粘度)类似于水, 质量扩散系数为 $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$;
- 4) 两个进料口采用相同速度进口条件, 设置为 1 m/s, 两个出口为流体完全发展出流条件;
- 5) 桨叶转速设置为 1500 r/min;
- 6) 组分标量边界条件: 两个进口边界条件都为标量值 0.5, 两个出口都为 0.25。

另外, 模拟标量输运方程中分子粘性扩散系数 Γ_α 取常数 $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 湍流扩散系数 Γ_T 按湍流经验模型计算如下:

$$\Gamma_T = C_u \frac{k^2}{\varepsilon S_{ct}} \quad (4)$$

式中: $C_u=0.09$ 湍流模型经验值; k 湍动能; ε 湍流耗散率; $S_{ct}=0.7$ 为湍流斯密特数。

2 计算结果与分析

2.1 LISR 分散过程与压力波动特性

根据 FOX^[20]的标量积分尺度理论, 混合具有许多不同的局部标量积分尺度, 首先分析 LISR 流体分散过程, 图 2 所示为混合稳定时刻($t=10 \text{ s}$)的速度矢量图

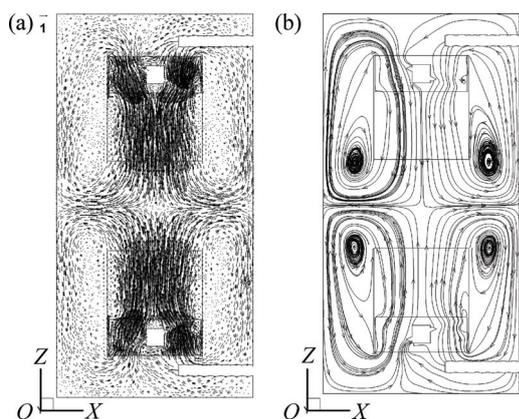


图2 $t=10$ s 时速度矢量图和流线图

Fig. 2 Velocity vector diagram (a) and streamline chart (b) at $t=10$ s

和流线图。

由图2可知,混合中大尺度流体对流混合主要由桨叶和导流筒等结构特点造成,其次在导流筒与反应器壁之间区域存在着不同尺度旋涡流,涡流增加了流体组分滞留时间,宏观上明显表现为强烈的压力波动。从中心点(0, 0, 0)位置随机多组静压和动压数据取静压和动压数据进行分析,如图3所示。

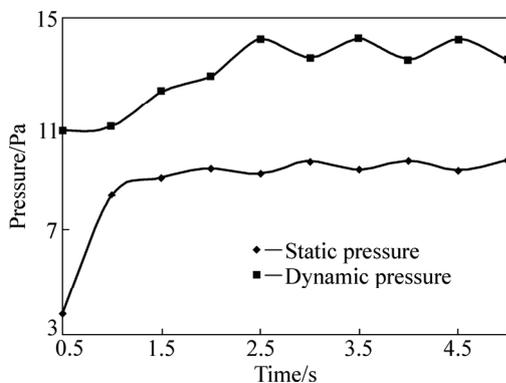


图3 压力波动随时间变化关系

Fig. 3 Relationship between pressure fluctuation and time

由图3可知,0~2.5 s时,静压和动压随时间的增加而增大;2.5~5 s时,静压和动压趋于波动平衡,波动周期近似1 s,静压力波动幅值近似0.34 Pa,动压力波动幅值近似0.74 Pa,二者呈相反变化规律。进一步采用压力标准偏差表征混合压力波动强度(p_{SD}),计算式如下:

$$p_{SD} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (p_i - \bar{p})^2} \quad (5)$$

式中: \bar{p} 压力平均值; n 采样次数; p_i 第 i 次测量值。

按式(5)反应器 XOZ 面沿 X 轴向压力波动强度变化关系曲线,如图4所示。

由图4可知, LISR 作用实现了撞击区的强烈互相作用和流体显著压力波动,压力波动强烈区主要集中在径向10~40 mm区域,径向向外扩展,以撞击面为中心对称。

综上所述可知, LISR 压力波动特性实现了这种过程的能量传递与耗散,并使流体流团分割尺度不断减小,造成流场多尺度流体之间的能量传递,当能量能够迅速传递到 Kolmogoroff 微观尺度(λ)(约 $50 \mu\text{m}^{[21]}$)下时,微观状态下的反应体系得以能够迅速进行,其显著促进了制备纳米铜粉反应过程的快速进行。

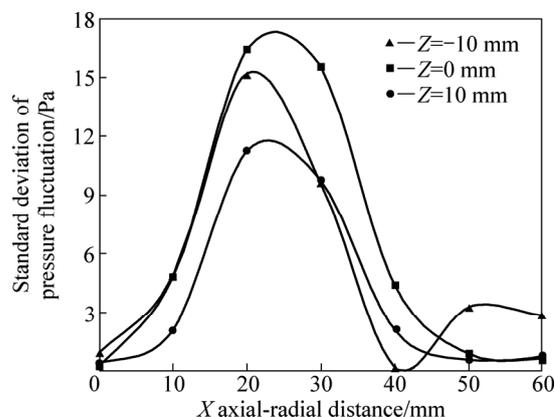


图4 沿 X 轴径向压力波动强度变化

Fig. 4 Radial pressure fluctuation intensity variation along X axis

2.2 LISR 混合多尺度流场分析

分别选用不同过程特征量描述不同尺度流场特征,以对流速度大小或流体循环量表征大尺度流体分散程度如图5(a)所示,中等尺度流体选取湍流剪切应力来表征湍流扩散作用如图5(b)所示,小尺度流体选用剪应力来表征分子扩散作用如图5(c)所示。

由图5可知,大尺度流体对流由桨叶旋转带动;中等尺度湍流扩散强度与湍黏度和速度梯度关联,环壁间涡流致中等尺度湍流扩散强度在环壁间增强;小尺度流体黏性扩散与中等尺度湍流扩散类似,在无滑移壁面与环壁面间呈现出不同。

进一步区分对流项、扩散项等对流体分散混合作用,采用 UDS 自定义组分分数标量考察组分标量场的分布,如图6(a)~(c)所示。

由图6可知,对流分散基础上湍黏扩散作用显著,促进了流体分散更加均匀,将图6计算结果沿轴向及撞击面径向取组分标量值绘曲线如图7所示。

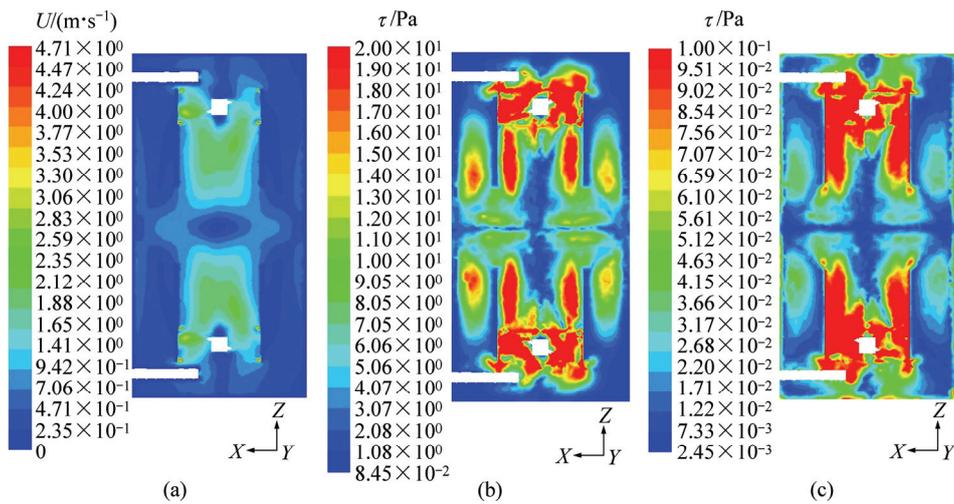


图 5 不同尺度流体混合分布云图

Fig. 5 Mixture distribution of different scales: (a) Large scale fluid flow field; (b) Medium scale fluid flow field; (c) Small scale fluid flow field

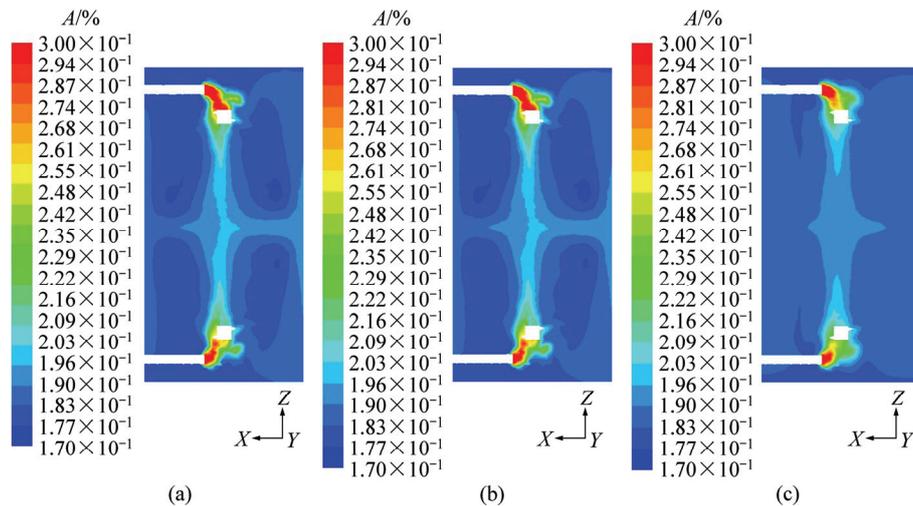


图 6 组分分数标量场分布

Fig. 6 Fractional scalar field distribution: (a) Only convection dispersion; (b) Convection dispersion and molecular viscous diffusion; (c) Convection dispersion and turbulent diffusion

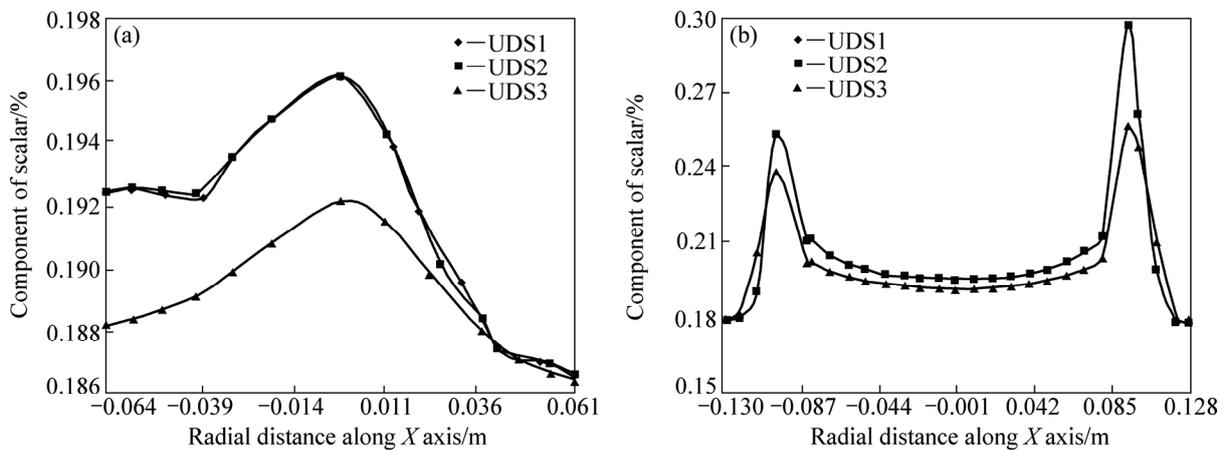


图 7 沿 X 轴径向与 Z 轴向组分分数标量场分布

Fig. 7 Fractional scalar field distribution along X axis and Z axis

图7中,组分分数标量1和2(UDS1和UDS2)近似重合,与图6结果一致;组分分数标量3(UDS3)沿X轴径向和Z轴轴向值都小于组分分数标量1和2的,在反应器中分布更加均匀,说明LISR中湍流扩散的显著作用,该结论间接证明LISR为类似于制备纳米铜粉的反应体系快速产出粒径小、分布窄、纯度高的颗粒提供高质量反应过程的优势。

3 结论

1) LISR为制备纳米铜粉反应体系提供了一个强烈压力波动区,其集中在径向10~40 mm区间,压力波动特性实现流体内部分子能量发生传递与转换,LISR同时还使流体流团分割尺度不断减小,造成流场多尺度流体之间的能量传递,当能量能够迅速传递到Kolmogoroff微观尺度(λ)下时,微观状态下的反应体系得以能够迅速进行,显著促进制备纳米铜粉反应过程的快速进行。

2) LISR中大尺度流体对流由桨叶旋转带动,中等尺度湍流扩散强度与湍黏度和速度梯度关联,小尺度流体黏性扩散与中等尺度湍流扩散类似,仅在无滑移壁面与环壁面间呈现不同。

3) LISR中湍黏扩散作用显著,能高效促进流体更加均匀,这一优势有利于制备纳米铜粉反应体系快速产出粒径小、粒型好、分布窄、纯度高的颗粒。

REFERENCES

- [1] 伍 沅. 撞击流: 原理·性质·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
WU Yuan. Impinging stream: Principle-nature-application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [2] MAHAJAN A J, KIRWAN D J. Micromixing effects in a two impinging-jets precipitator[J]. *AIChE J*, 1996, 42(7): 1801-1814.
- [3] 胡 慧. 停留时间可控的撞击流反应器的设计与研究[D]. 南京: 东南大学, 2009.
HU Hui. Design and research of controllable residence time impinging stream reactor[D]. Nanjing: Southeast University, 2009.
- [4] 耿新玲, 苏正涛. 液相法制备纳米铜粉的研究[J]. *应用化工*, 2005, 34(10): 615-617.
GENG Xin-ling, SU Zheng-tao. Research on preparation of nano-copper powder by liquid-phase method[J]. *Applied Chemical Industry*, 2005, 34(10): 615-617.
- [5] DING J. Ultrafine Cu particles prepared by mechano-chemical process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996(234): 1-3.
- [6] CHEN Zu-yao, CHEN Bo, QIAN Yi-tao. Preparation of ultrafine metal partectes by combined method y-ray radiation by drothermal crystal-lization[J]. *Aeta Metallurgica Sinica*, 1992(5): 407-410.
- [7] 徐建生, 钟康年, 常 跃, 夏先平. 纳米润滑剂的制备及特性研究[J]. *润滑与密封*, 2002(4): 14-16.
XU Jian-sheng, ZHONG Kang-nian, CHANG Yue, XIA Xian-ping. Preparation and characteristics of nanolubricant[J]. *Lubrication Engineering*, 2002(4): 14-16.
- [8] 周玉新, 董 杰, 郭 嘉, 朱 瑛. 撞击流反应器制备纳米铜粉的研究[J]. *云南化工*, 2014, 41(2): 1-3, 16.
ZHOU Yu-xin, DONG Jie, GUO Jia, ZHU Ying. Study on preparation of nanometer copper powder with potassium borohydride as reducing agent in impinging stream reactor[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2014, 41(2): 1-3, 16.
- [9] 周玉新, 魏新宇, 刘朝霞, 郭 嘉. 撞击流反应器法纳米白炭黑的制备[J]. *武汉工程大学学报*, 2015, 7: 1-4, 15.
ZHOU Yu-xin, WEI Xin-yu, LIU Zhao-xia, GUO Jia. Preparation of nanometer silica in impinging streams reactor[J]. *Journal of Wuhan University of Engineering*, 2015, 7: 1-4, 15.
- [10] 詹 光, 徐志高, 余军霞, 池汝安. 撞击流反应器制备氧化镧超细粉体[J]. *稀土*, 2011, 32(3): 28-34.
ZHAN Guang, XU Zhi-gao, YU Jun-xia, CHI Ru-an. Preparation of ultra-fine La_2O_3 powder in submerged circulative impinging stream reactor[J]. *Chinese Rare Earths*, 2011, 32(3): 28-34.
- [11] 阳慧芳, 徐志高, 池汝安, 李攀红, 赵 骏, 祝都明. 撞击流反应制备钇稳定氧化锆超细粉体[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(7): 49-52.
YANG Hui-fang, XU Zhi-gao, CHI Ru-an, LI Pan-hong, ZHAO Jun, ZHU Du-ming. Preparation of yttria stabilized zirconia ultrafine powder in submerged circulative impinging stream reactor[J]. *Nonferrous Metal(Part: Smelting)*, 2014(7): 49-52.
- [12] ZHAN Guang, YU Jun-xia, XU Zhi-gao, ZHOU Fang, CHI Ru-an. Kinetics of thermal decomposition of lanthanum oxalate hydrate[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(4): 925-934.
- [13] WANG Dong-guang, ZHU Bai-kang, TAO Heng-cong. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnOOH}$ core-shell nanoparticles by a high-frequency impinging stream reactor[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(4): 727-735.
- [14] GAO Zheng-ming, HAN Jing, BAO Yu-yun, LI Zhi-peng. Micromixing efficiency in a T-shaped confined impinging jet reactor[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 02: 350-355.
- [15] 韦汉春, 李光霁, 李福旭. 超高压对置式微型撞击流反应器的优化分析[J]. *中国科技论文*, 2015, 16: 1949-1952.
WEI Han-chun, LI Guang-ji, LI Fu-xu. Optimized analysis of opposed micro impinging reactor under ultra-high pressure[J]. *China Science Paper*, 2015, 16: 1949-1952.

- [16] LUO Yan, ZHOU Jian-qiu, GUO Zhao, YU Bei, XIONG Hui. Theoretical analysis of fluid mixing time in liquid-continuous impinging streams reactor[J]. Journal of Central South University, 2015, 22: 3217–3222.
- [17] 罗燕, 周剑秋, 郭钊, 余蓓, 熊卉, 杨侠. 液体连续相撞击流反应器中流体混合时间的数值模拟[J]. 化工学报, 2015, 6: 2049–2054.
- LUO Yan, ZHOU Jian-qiu, GUO Zhao, YU Bei, XIONG Hui, YANG Xia. Numerical simulation of fluid mixing time in liquid-continuous impinging streams reactor[J]. CIESC Journal, 2015, 6: 2049–2054.
- [18] 杨侠, 余蓓, 郭钊, 罗燕, 陈星亮. 多喷嘴对置式撞击流反应器流场的数值模拟[J]. 化工进展, 2013, 32(7): 1480–1483, 1505.
- YANG Xia, YU Bei, GUO Zhao, LUO Yan, CHEN Xing-liang. Numerical simulation of the flow field in multi-nozzle opposed imping stream reactor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(7): 1480–1483, 1505.
- [19] 李希, 陈甘棠. 不同尺度上的混和对于快速化学反应过程的影响[J]. 化学反应工程与工艺, 1994, 10(3): 239–246.
- LI Xi, CHEN Gan-tang. Effects of mixing on various scales on fast chemical reactions[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1994, 10(3): 239–246.
- [20] FOX R O. Computational models for turbulent reacting flows[M]. New York: Cambridge University Press, 2003.
- [21] 李希. 微观混和问题的理论与实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1992.
- LI Xi. Theoretical and experimental study on micromixing[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 1992.

Flow field multi-scale analysis of impinging stream reactor for preparing nano copper powder process

LUO Yan^{1,2}, ZHOU Jian-qiu^{1,2}, GUO Zhao², ZHOU Yu-xin³, GUO Jia³, YANG Xia²

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Technology University, Nanjing 210009, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

3. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: In the experiment system of preparing nano-copper powder in impinging stream reactor, there is an association between particle size distribution and flow mixing scale. The strengthened preparation process in liquid-continuous impinging streams reactor (LIRS) was analyzed by numerical computation from multi-scale standpoint. The results show that the large-scale convection is driven by rotating blades, the medium-scale turbulence diffusion intensity and turbulent viscosity are associated with velocity gradient, and small-scale viscosity diffusion is similar with that of medium-scale turbulent diffusion. LIRS provides the reaction system with a strong pressure fluctuation zone, in which the micro reaction system can quickly be realized and promoted with the energy transfer and conversion. The remarkable turbulent viscous diffusion can effectively accelerate the fluid more uniform and be conducive to the reaction system. The multi-scale analysis of the flow field above has guiding significance for the optimization of the latter preparing of the impinging stream technology of nano-copper powder reaction system.

Key words: impinging stream reactor; nanometer copper powder; flow field; multi scale analysis ;numerical simulation

Foundation item: Project (51276121) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2013CFA025) supported by the Natural Science Foundation of Hubei, China

Received date: 2015-06-29; **Accepted date:** 2015-10-24

Corresponding author: ZHOU Jian-qiu; Tel: +86-18627030163; E-mail: 63905752@163.com

(编辑 王超)