

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0858-04

液雾滴径及雾场形态对合金液雾燃烧质量的影响^①

陈世柱, 徐应红

(中南大学 材料科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 分析了合金液雾滴径及雾场形态对雾化燃烧质量的影响, 指出合金熔体被雾化得越细, 越有利于着火燃烧, 而合金液雾的燃烧所出现的高温使得合金雾滴沸腾并挥发而形成气相, 气相的燃烧是获得纳米级金属氧化物的根本原因。采用旋涡式雾化燃烧器有利于合金液雾与氧气的充分混合, 从而有利于合金液雾的完全氧化。

[关键词] 雾化; 燃烧; 氧化物; 纳米

[中图分类号] TB 321

[文献标识码] A

文献[1~3]报导了一种用合金液雾燃烧法快速制备纳米级金属氧化物复合粉的新工艺, 该新工艺有 3 个主要的工艺环节, 即利用雾化燃烧装置借高压纯氧将过热到一定高温的合金熔体进行高效雾化、合金液雾在反应室内的完全氧化燃烧及将燃烧产物进行急冷处理以获得尽可能细微的纳米颗粒。显然, 由于对过热合金熔体的雾化是制备氧化物纳米粉体的首要前提, 因而液雾滴径及雾场形态是合金液雾在燃烧过程中各金属原子与氧原子是否充分化合即完全氧化的关键。本文通过大量试验及理论分析, 探讨了在给定条件下合金熔体被雾化后合金液雾滴径及雾场形态对合金液雾燃烧质量的影响。

1 复合金属氧化物纳米粉的形成过程

用合金液雾燃烧法制备纳米级金属氧化物复合粉的工艺特点是复杂与快速, 复杂性表现在物理化学交替, 快速性是由于以预热高压纯氧助燃经高效雾化的高温金属液滴而引起的猛烈燃烧。为了详细说明合金液雾滴径及液雾流场对于合金液雾燃烧质量的影响, 下面以图 1 对合金液雾燃烧过程进行分步图解。

对于实际过热合金熔体的液雾燃烧而言, 从雾化介质及过热合金熔体被引入雾化燃烧器到获得复合的金属氧化物纳米粉是在瞬间完成的, 其具体反应速度尽管不易测得, 合金熔体的氧化燃烧反应机理也相当复杂, 但是, 雾化燃烧全过程还是可以理解为分 3 步进行的。第 1 步为雾化介质空心对顶气

锥的形成, 如图 1(a) 所示, 当雾化介质自漩涡式雾化器喷口射出后, 雾化介质实际上不可能在雾化器喷口之前聚焦于一点而必然形成一空心的对顶气锥, 并于气锥内形成上下两个负压区^[4, 5]。第 2 步为对过热合金熔体的雾化。如图 1(b) 所示, 由于过热合金熔体的表面张力较小, 合金熔体中各金属原子间的结合力较弱, 则被引流至空心雾化气锥之中的过热合金熔体必将被拉裂成合金液片, 各液片一旦与气锥接触, 则立即被高速气流剪切成无数细片而获得雾化^[4]。第 3 步为合金液雾的氧化燃烧。如图 1(c) 所示, 事实上, 当超过燃点的高温液片一旦与由氧气构成的气锥一接触, 就会立即着火燃烧, 并迅速传播, 而氧化燃烧产生大量的热, 使得温度迅速上升, 这又引起合金液雾的沸腾及大规模挥发而形成气相, 作为气相燃烧, 则将有利于完全燃烧及获得纳米级氧化物。由于对合金熔体进行雾化后, 各雾珠的合金成分是完全相同的, 因此其燃烧产物必将是均混的。

2 合金液雾滴径对燃烧质量的影响

根据有关燃烧理论, 将液态燃料进行雾化处理, 是提高液态燃烧质量的最有效的途径, 雾化后形成的雾珠越细, 燃烧质量越高^[6, 7]。所谓燃烧质量, 主要是指燃料的充分燃烧或者完全氧化的程度。显然, 对于以燃烧产物为最终产品的合金液雾燃烧工艺而言, 要求获得高纯金属氧化物, 即要求合金液雾完全氧化燃烧, 这就必须首先使合金

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59972004)

[收稿日期] 2001-07-24; [修订日期] 2001-08-26

[作者简介] 陈世柱(1946-), 男, 教授。

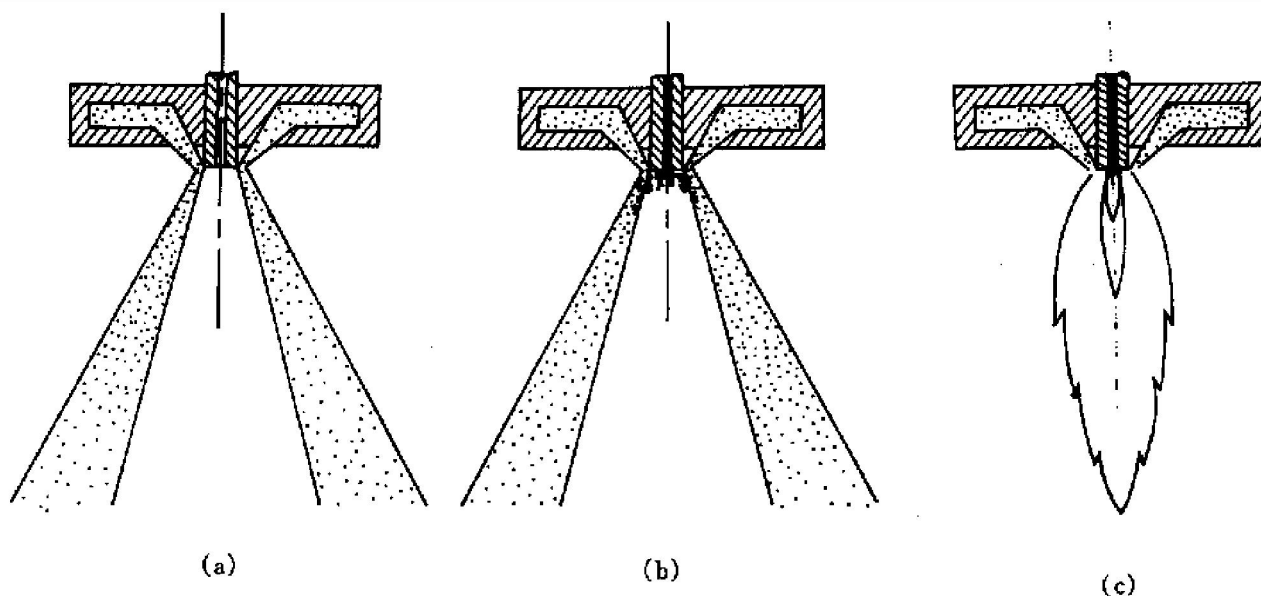


图 1 合金液雾燃烧的 3 个主要阶段

Fig. 1 Three main steps of alloy atomizing-combustion process

(a) —A hollow opposite oxygen cone is shaped; (b) —Superheated alloy melts is being atomized; (c) —Alloy fog is burning

熔体获得充分的雾化, 因为这将增加与氧气接触的有效面积, 以利于快速而充分燃烧。经雾化后的合金熔体, 在一般情况下将会使得合金熔体的表面积增加数千倍以上。如果假设雾滴都为球形, 并以 d_0 表示雾滴的平均直径, 则直径为 D 的实心合金球体, 在不计热膨胀的情况下, 经雾化后所出现的球形雾滴数为 $(D/d_0)^3$, 而其表面积相对增加倍数为 D/d_0 , 可见, 对于同一个合金球体, 经熔融并被雾化后所获得的液雾滴径越小, 合金球体实际增加的表面积相对倍数就越大。例如一个直径为 10 cm 的合金球体在当被雾化成平均滴径为 20 μm 的合金液雾后, 该合金球体表面积将增加 5 000 倍。

为了说明合金液雾滴径对燃烧质量的影响, 我们可以借图 2 予以说明。假设一球形合金熔体的过热温度已达燃点, 则当与氧气接触后, 该球形合金熔体表面将立即着火燃烧, 即发生氧原子与金属原子的化合反应。由于处于最外层的金属原子先于里层的金属原子与氧原子化合而形成一层金属氧化物“包套”, 这样便使得靠里层的大量金属原子由于该层“包套”的出现而不如外层金属原子那样与氧原子有良好的接触, 从而导致氧化速度的减缓和氧化不完全。球形合金熔体直径越大, 被“围困”在其中的金属原子就相对越多则越不易获得完全氧化。而如果以氧气流来对合金球体供氧, 其情形就将发生根本性改变, 因为高速流动的氧气将会使得上述氧化物“包套”不断被剥离而使得氧原子有新的机会去逐步同里面各层金属原子进行氧化燃烧反应直至烧完为止。另一方面, 燃烧是一个放热反应, 其产生的热量将导致合金液珠表面的高温出现并迅速向合金

液珠内部传递, 从而引起合金液珠的沸腾, 其结果是大量金属蒸汽冲破氧化物“包套”而形成气相, 这就使得金属原子有了重新与氧原子进行结合而氧化燃烧的机会。由于对同一材料而言, 体积小则意味着质量小, 升至同样的高温时, 体积小的要比体积大的所需热量小, 即

$$Q = m \int_{T_2}^{T_1} c dT \quad (1)$$

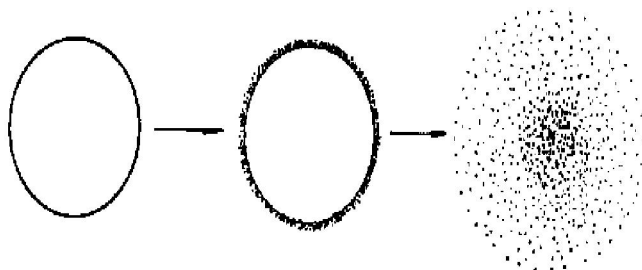


图 2 单个合金雾滴的燃烧过程

Fig. 2 Burning process of alloy single droplet

也就是说比热容 c 相同, 则吸收相等的热量 Q 后, 体积小即质量小的要比体积大的即质量大的相对升温 ΔT 要大。因此, 直径较小的合金液珠要比直径较大的液态合金球易于在瞬间达到高温而至沸腾, 有利于形成金属气相, 显然, 气相的燃烧更有利于完全氧化而可获得纳米级的金属氧化物粉体。

雾化是使得合金熔体迅速转化为微细合金液珠的有效技术措施, 只是在这里我们有意让这些微细合金液珠在还没有凝固之前就随即着火燃烧, 将雾化这一物理过程与氧化燃烧这一化学反应过程紧密结合起来。雾化技术的关键在于采用一设计合理的雾化器以及各工艺参数的确定。我们采用的是一种

自行设计的旋涡环缝式雾化器^[7], 该雾化器由于在设计上符合流体力学的基本原理, 所以其雾化效率是相当高的。为了获得由不同液雾滴径引起复合金属氧化物粉体粒径变化规律, 我们做了如下的试验^[8]: 在采用同一个 ω 形双层旋涡环缝式雾化器的前提下, 先以 N_2 作为雾化介质, 改变 N_2 压力及合金熔体导流管内径等不同工艺参数, 对过热到 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 的 Ir-Sn 合金熔体(合金成分按 90% 的 In_2O_3 与 10% 的 SnO_2 即 ITO 粉体的要求配制)进行雾化, 获得不同粒度的合金粉末, 并求得平均粒度, 然后改由 O_2 进行雾化燃烧, 将获得的粉体通过粒度及物相结构分析, 就可以基本反映出合金液雾滴径对于氧化燃烧产物特性的影响了(见表 1)。

由上面分析结果可见, 合金液雾滴径不仅明显影响到经氧化燃烧后所获得的粉体的粒径, 同时还影响到氧化的完全程度。液雾滴径越小, 不仅越能获得细微的纳米级金属氧化物粉体, 而且合金熔体也越能获得完全氧化。

3 雾化流场形态对燃烧质量的影响

大量试验研究发现, 不仅合金液雾滴径直接影响到合金液雾的完全燃烧与否, 而雾化流场形态对于合金液雾的燃烧质量的影响作用也是至关重要的。燃烧学的有关结论指出: 除了雾化效率不高外, 氧气供给不足及氧气与可燃物的混合不充分是导致不完全燃烧的根本原因。这也就是说, 即使可燃物被雾化至相当细微的程度, 但如果氧气与可燃物的混合不充分, 便会引起可燃物的不完全氧化。

所谓雾化流场, 是指雾化器出口外由雾化气体(本文仅指氧气)、合金液雾以及氧化物粒子流等流体的速度 u , 压力 p , 密度 ρ 及温度 T 在各不同位置随时间变化或分布的情形, 是空间位置和时间的函数:

$$\left. \begin{aligned} u &= f_1(x, y, z, \tau) \\ p &= f_2(x, y, z, \tau) \\ \rho &= f_3(x, y, z, \tau) \\ T &= f_4(x, y, z, \tau) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

为了稳定生产过程, 一般希望维持其雾化流场为稳态场, 即各点上的速度 u , 压力 p , 密度 ρ 及温度 T 不随时间 τ 而变化, 而仅为位置的函数:

$$\left. \begin{aligned} u &= f_1(x, y, z) \\ p &= f_2(x, y, z) \\ \rho &= f_3(x, y, z) \\ T &= f_4(x, y, z) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

控制氧气压力、熔体温度及熔体引流量等工艺参数稳定不变, 则合金熔体在被雾化后将在引导合金熔体的导流管出口外形成一稳定的雾化流场。选用不同形式的雾化器, 即使氧气压力、熔体温度及熔体引流量等工艺参数稳定一致, 雾化器同一位置上的 u , p , ρ 及 T 是不一样的, 显然这对于合金熔体的雾化及完全氧化是相当重要的。大量的比较实验表明, 使用设计合理的环境漩涡式雾化器能够使合金熔体获得完全的氧化燃烧。

由于雾化介质在自漩涡式雾化器出口射出时必作直线运动, 其直线为与雾化器中心线相距为 e 的空间相交线而并不汇交于一点, 使得环缝漩涡式雾化器的雾化气体将在雾化器出口外构成一空心的对顶气锥^[6]。如图 3(a), 气锥上任一点的线速度 v 可分解为 v_x , v_y , v_z 3 个分量, 即

$$v = v(v_x, v_y, v_z) \quad (4)$$

式中 v_z 为轴向速度分量, v_y 为径向速度分量, 而 v_x 则为周向速度分量。正是雾化气体各质点具有了三维的 v_x , v_y , v_z 速度分量, 将引起处于雾化气场中的合金液雾及燃烧产物作圆锥螺旋曲线运动即漩涡运动, 如图 3(b) 所示, 而漩涡运动有利于合金液雾与氧气的充分混合, 这正是漩涡式雾化器

表 1 合金液雾滴径对氧化燃烧产物的影响

Table 1 Effect of size of liquid alloyed droplets on oxygenating combustion

No.	Atomizing gas	Pressure / MPa	Inside diameter of leaking pipe	Size of grains, $d_{50}/\mu\text{m}$	Results of atomizing combustion test by oxygen
1	N_2	0.6	4.0	73	Component of powder: mixture of Ir-Sn alloy and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ Color: lark
	O_2	0.6	4.0	< 800 nm	
2	N_2	1.0	3.2	35	Component of powder: mixture of Ir-Sn alloy and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ Color: kelly
	O_2	1.0	3.2	< 300 nm	
3 ^[8]	N_2	1.3	1.8	20	Component of powder: $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ Color: yellow
	O_2	1.3	1.8	< 30 nm	

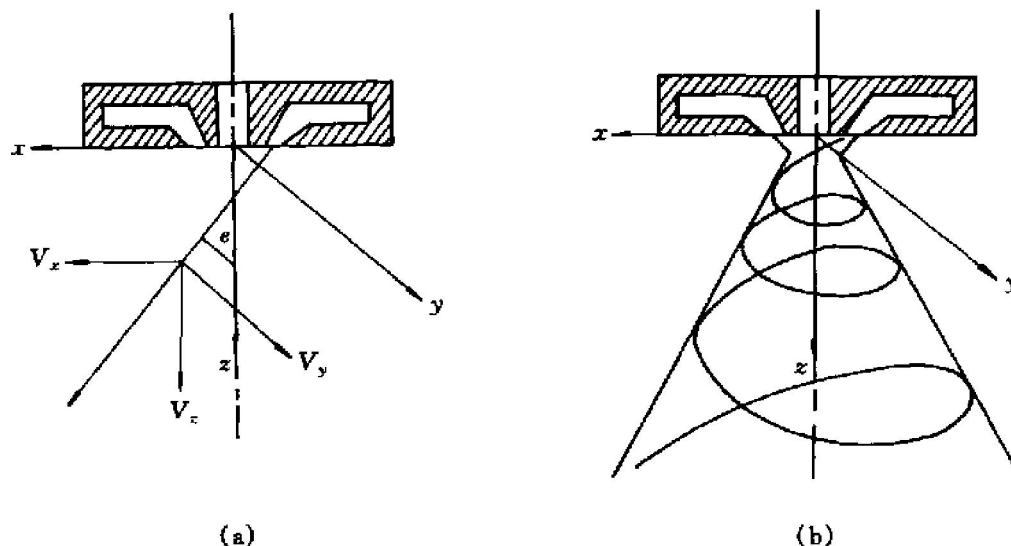


图 3 处于雾化流场中的微粒子作圆锥螺旋曲线运动的示意图

Fig. 3 Sketch of a particle in atomizing flow field moving along cone curve

(a) —Velocity of a particle in the atomizing gas field; (b) —Particle in atomizing flow field moving along a cone curve

能够使合金液雾氧化完全的原因。

[REFERENCES]

- [1] CHEN Shì-zhu(陈世柱), YIN Zhì-mín(尹志民). 制备金属氧化物纳米粉的液雾燃烧工艺研究 [J]. Materials Science and Engineering(材料科学与工程), 1998, 16(3): 94–96.
- [2] CHEN Shì-zhu(陈世柱), YIN Zhì-mín(尹志民). 快速制备纳米级金属氧化物的喷射燃烧法 [J]. Hunan Nonferrous Metals(湖南有色金属), 1998, 14(1): 24–27.
- [3] CHEN Shì-zhu, YIN Zhì-mín. Preparation of nanosized metal oxide ultrafine powders by atomizing-combustion technique [J]. J Cent South Univ Technol, 1998, 5(2): 79–81.
- [4] CHEN Shì-zhu, YIN Zhì-mín. Fluid kinetics principle and design essentials of atomizer [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(3): 108–112.
- [5] CHEN Shì-zhu(陈世柱). 旋涡式雾化器对漏管外伸长度的影响 [J]. Materials Science and Engineering(材料科学与工程), 1998, 6(1): 69–72.
- [6] HAN Zhao-cang(韩昭沧). Combustion and Fuels(燃料及燃烧) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984. 122–129.
- [7] QU Zuò-jia(曲作家). Burning Theory fundamet(燃烧理论基础) [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1989. 72–83.
- [8] CHEN Shì-zhu(陈世柱), YIN Zhì-mín(尹志民), HUANG Bā-yun(黄伯云). 用喷雾燃烧法制备 ITO 纳米级粉末的研究 [J]. Nonferrous Metals(有色金属), 2000, 52(2): 88–90.

Effects of size of liquid alloyed droplets and modality of atomizing field on oxygenating combustion

CHEN Shì-zhu, XU Ying-hong

(Department of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The effects of the size of liquid alloyed droplets and the modality of atomizing field on atomizing-combustion process were studied. It was pointed out that the finer the size of the alloyed droplets are, the better the combustion of the alloy is. Violent combustion of fine liquid alloyed droplets results in high temperature and volatilization in burning chamber. It is the combustion of metal gas that the nanosized metal oxide powders were prepared. On the other hand, vortical nozzle is propitious to contact between liquid alloyed droplets and oxygen for burning completely.

[Key words] atomizing; combustion; oxide; nanosized powder

(编辑 黄劲松)