

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1194-05

合金液雾燃烧过程中的反应速率与温度场^①

陈世柱¹, 陈红荣²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 能源与动力工程学院, 长沙 410083)

[摘 要] 影响合金液雾燃烧工艺过程中氧化燃烧反应速率的关键因素是金属或者合金液雾滴径大小; 液雾滴径越小, 氧化燃烧反应速率越大, 也越有利于金属或者合金液雾的完全氧化。燃烧室流场可分为内回流区、旋转射流区和外回流区 3 大场区。液雾燃烧系统的温度场为一以燃烧“核心”为球心的等温球面, 球面半径越大, 温度越低, 而至封围其雾化燃烧室的周壁处温度最低。

[关键词] 液雾燃烧; 反应速率; 温度场

[中图分类号] TB 321

[文献标识码] A

大量研究表明, 由金属或者其合金熔体通过液雾燃烧工艺以制取纳米级金属氧化物的过程相当剧烈而快速, 故使得燃烧室内的温度不断上升^[1~8]。虽然一定的高温不仅可以加速合金液雾的挥发而形成金属的气相燃烧, 最终有利于获得纳米级的氧化物粉体, 如果不及时通过系统的传热传质向系统外传散, 过高的温度最终将引起燃烧室本身的毁坏而致使液雾燃烧工艺过程终止。本文作者据此研究了影响金属液雾氧化燃烧反应速率的因素、反应燃烧室内的温度场分布情形及系统的传热、传质问题, 这对于金属液雾燃烧新工艺走向工业应用确立工艺参数具有重要的参考意义。

1 金属液雾氧化燃烧的反应速率

当过热金属或者其合金熔体经由雾化器借高压氧气雾化成微细液雾后, 将立即发生剧烈的化学反应, 即氧化燃烧反应, 并在各雾滴外层生成致密的金属氧化物。随着氧化燃烧反应迅速向雾滴内部推进, 雾滴内未参与反应的“核”显然将迅速缩小, 直至被完全氧化为止。研究单个金属或者其合金雾滴从开始接触氧气发生氧化燃烧反应起至被完全氧化这一全过程的反应速度问题, 将由过热金属或者其合金直接通过液雾燃烧制备金属氧化物纳米粉的新工艺实现工业化生产提供理论参考。

深入分析金属或者其合金雾滴从开始发生氧化燃烧至被完全氧化的全过程便可得知, 当系统处于

稳定状态时, 整个反应大体可分为 3 个过程, 即

1) 氧气由系统中的多相流场扩散到雾滴表面, 此过程中影响反应速率的阻力为外传质阻力;

2) 氧气由雾滴外层已经发生过反应的氧化物膜进入未反应的“核”表面, 此过程中影响反应速率的阻力为内传质阻力;

3) 在固体产物与未反应核的交界面上发生化学反应, 此过程中影响反应速率的阻力为化学反应阻力。

在这里, 假定金属氧化物膜一直都粘附在金属雾滴上——虽然事实上氧化物膜在高速流场中将要被迅速剥离^[3], 考虑到金属与金属氧化物的密度相差不大, 故在整个反应过程中雾滴的大小可视为没有改变; 而外传质阻力和化学反应阻力相对于内传质阻力过小, 可忽略不计, 因而, 化学反应速率主要决定于内传质阻力。

传质计算要考虑的是内传质阻力模型, 即氧气在雾滴生成的氧化物包膜中的扩散传质计算。根据扩散定律, 氧气在金属氧化物中的扩散速率为^[9]

$$-\frac{dG}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \quad (1)$$

式中 D —扩散系数; G —摩尔数; c —摩尔浓度; r_c —反应面的半径; r_0 —雾滴半径(生成物外表面半径); c_0 —氧气在雾滴表面处的摩尔浓度。

对上式积分(r 的积分范围为 $r_c \rightarrow r_0$, c 的积分范围为 $0 \rightarrow c_0$), 则有

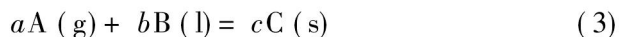
$$\frac{dG}{dt} = -4\pi D \left[\frac{r_0 r_c}{r_0 - r_c} \right] c_0 \quad (2)$$

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59972044)

[收稿日期] 2002-07-23; [修订日期] 2002-11-03

[作者简介] 陈世柱(1946-), 男, 教授, 博士生导师。

对于金属的氧化燃烧反应模型:



式中 $A(g)$ —参与反应的气体(在本文中为氧气); $B(l)$ —参与反应的液体(在本文中为金属熔体); $C(s)$ —反应产物(在本文中为金属氧化物), 有

$$-\frac{dG_A}{dt} = -\frac{a}{b} \cdot \frac{dG_B}{dt} = -\frac{a}{b} \cdot \frac{4\pi r r_c^2 \rho_b}{M_B} \frac{dr_c}{dt} \quad (4)$$

因而有

$$\frac{a}{b} \cdot \frac{4\pi r_c^2 \rho_b}{M_B} \frac{dr_c}{dt} = -4\pi D \left[\frac{r_0 r_c}{r_0 - r_c} \right] c_0 \quad (5)$$

对上式进行积分(t 的积分范围为 $0 \rightarrow t$, r_c 的积分范围为 $r_0 \rightarrow r_c$), 则有

$$t = \frac{a \rho_b r_0^2}{6bDM_{Bc_0}} \left[1 - 3 \left[\frac{r_c}{r_0} \right]^2 + 2 \left[\frac{r_c}{r_0} \right]^3 \right] \quad (6)$$

当雾滴完全反应, 即当 $r_c = 0$ 时, 有

$$t_f = \frac{a \rho_b r_0^2}{6bDM_{Bc_0}} \quad (7)$$

式中 D —氧气在金属氧化物中的有效扩散系数; M_B —金属氧化物相对分子质量; ρ_b —雾滴密度。

该式反映了金属液雾氧化反应的速率, 显然, t_f 越小, 反应速率越大。

从式(7)可以看出, 除了雾滴半径外, 其它参数皆为物性参数, 而氧气在气流中的浓度可以看成1, 因而, 要提高反应速度, 唯一的途径是减少金属液雾的滴径。除了提高金属熔体的过热度(降低粘度)、雾化介质的压力(强化雾化能力)及减小漏管直径(以降低单位时间的金属流量)外, 要在同等条件下获得较小的液雾滴径, 设计出结构合理的雾化器至为关键^[10~12]。

2 反应燃烧室的温度场

2.1 燃烧室内的速度场

金属或者合金液雾在燃烧室内遇氧而着火燃烧后, 放热过程即发生, 释放的巨大热量形成局部高温, 导致金属液雾挥发及燃烧室内气体极度膨胀, 反过来气相的燃烧又导致更高温度。这种连锁交替的反应最终将形成一个复杂的温度场。

尽管温度场的求解和精确描述较复杂, 但大致描述一下求解方法及温度分布是必要的。温度场的求解应该与速度场、浓度场和释热场联系在一起以联合求解。对于单相流动来说, 只需将连续性方程、动量方程和能量方程联立求解即可; 而对于多相流场, 由于气、液、固3相间会交互影响, 因此

使得多相流场中的速度场、温度场、浓度场和释热场及微粒的运动轨迹等问题的求解难度大为增加。这里, 为了简化求解, 可将气、液、固3相简化为气-固两相流, 即将金属氧化物与金属雾滴视为固相。气-固两相流场的计算有许多方法, 主要体现在对颗粒相的模拟的不同。

温度场和速度场紧密相关, 因此, 有必要先了解燃烧室内的速度场情况。如图1所示, 对于其顶部设置有旋涡式雾化燃烧器的圆筒形燃烧室而言, 其内部空间可分为内回流区、旋转射流区和外回流区3大主要场区。在内回流区, 主要充满金属雾滴及回流的氧气; 在旋转射流区, 主要充满氧气和夹带的金属雾滴; 在外回流区, 可视为静止的流体被旋转射流牵动而回流, 其氧含量稍低。

流场中最大流速处是在雾化燃烧器的出口处, 且在雾化燃烧器以下形成一空心的对顶气锥^[11]。该气锥为一旋转射流区, 处于此流场中的质点的速度皆有轴向、切向及径向分量, 即有沿图中 z , x , y 3向的速度分量 v_z , v_x , v_y 。因此, 旋转射流区必出现湍动^[7], 使得雾化介质动能不断耗散, 速度不断衰减。内部回流区在靠近旋转射流区的边缘受挟带向下运动, 造成的空隙由轴中心处的向上运动形成的环流补充。由于金属熔体被氧气雾化后, 剧烈的氧化燃烧反应导致燃烧室内的温度急剧升高而引起气体膨胀, 使得这一区域的流动更为复杂。外部回流区的运动相对较为简单, 在旋转射流区附近受曳引而向下运动, 靠近燃烧室内壁附近是环流形成的向上运动, 运动的强度相对较弱。

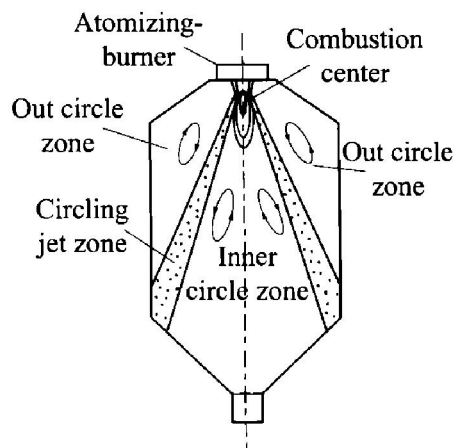


图1 燃烧室内的速度场

Fig. 1 Velocity field in combustion chamber

2.2 燃烧室内的温度场

要完全真实地计算与描绘出燃烧室内的温度场几乎是是不可能的, 因为实际的伴有剧烈氧化燃烧的

由气、液、固3相流构成的燃烧室内温度场相当复杂。因此,下面仅就燃烧室内温度场的大体分布情形进行分析。

如图2所示,作为以雾化燃烧器出口处为燃烧中心的金属液雾燃烧系统而言,其雾化燃烧器出口处的燃烧中心可视为高温“核心”,然后其温度以此“核心”为球心向外辐射,并依球半径的不同可划分出由小到大的等温球面,半径越大,温度越低。

由于事实上在本项试验中的雾化燃烧室的几何

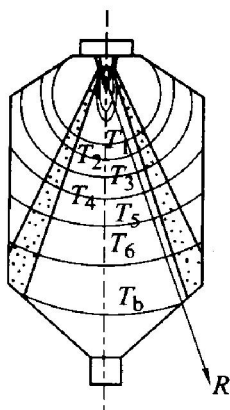


图2 燃烧室内的球面等温面

Fig. 2 Spherical isothermal surface in combustion chamber

形状基本上为一长圆筒形,而且其雾化燃烧器位处圆筒形雾化燃烧室中心轴的上顶部,因此,实际上没有一个完整的球面,而被顶锥、筒壁及底锥封挡成的仅仅都是些是缺球面。

2.3 燃烧室内的热平衡及温度分布

如前所述,雾化燃烧室大体上为一封闭的长圆筒,因此可视为一绝热系统。但是由于燃烧室内一旦发生氧化燃烧反应,大量的燃烧热如果不被燃烧室筒壁分散出去,则燃烧室内的温度将不断上升,所导致的高温将使燃烧室的筒体毁坏,系统无法工作。因此,必须考虑系统的热平衡问题。

对于金属雾滴来说,其热平衡可用下式计算^[14]:

$$\sum (m_i c_{pi}) \frac{dT}{d\tau} = Q_{\text{conv}} + Q_{\text{rad}} + Q_{\text{re}} \quad (8)$$

式中 下标 i 代表不同组分,反应前仅为纯金属,反应后还包含反应生成的金属氧化物; Q_{conv} 和 Q_{rad} 分别代表由雾滴与周边气体间通过对流和热辐射所传递的热量; Q_{re} 是氧化反应所释放的热量。

根据传热学,对流换热的热量应为^[15]

$$Q_{\text{conv}} = \pi d N u (T_g - T) \quad (9)$$

而

$$Nu = 2.0 + 0.6 Re^{0.5} \left[\mu \frac{G}{\lambda} \right]^{1/3} \quad (10)$$

热辐射换热量

$$Q_{\text{rad}} = \pi d^2 \epsilon' \sigma (\epsilon_g T_g^4 - \alpha_g T^4) \quad (11)$$

式中 d 为雾滴直径, T_g 为周边气体温度, ϵ' 为有效黑度^[8]。

本试验中燃烧室的散热主要由冷却水完成,因此,散热量可近似地用冷却水带走的热量来计算^[16]:

$$Q = m c_p (T_o - T_i) \quad (12)$$

式中 m 为冷却水的质量流量; T_i , T_o 分别为冷却水进口、出口温度。

图3所示为燃烧室内的球面温度分布曲线。如前所述,系统中实际上没有一个完整的等温球面,而都是些缺球面,显然,越是远离燃烧中心(即上述所称之“核”),温度将越低,于燃烧室周壁处温度最低,故当设燃烧室周壁处温度为 T_b 、燃烧室中心的温度为 T_o 时,就可大体绘制出燃烧室内等温面的任意法向的温度分布曲线,如图3所示。其中, r_1 代表回流区与旋转射流区的交界面位置,此处的金属雾滴与氧气均最为充分,因而燃烧最剧烈,体现出其温度最高。在 $r_1 \sim r_2$ 间的区域,是雾化介质自喷嘴喷出后形成的旋转射流区,由于流速大,来不及有进一步的温度升高,更接近于原来的温度。再向外的 $r_2 \sim r_b$ 区域,是外部回流区,而周壁处温度降为 T_b 。

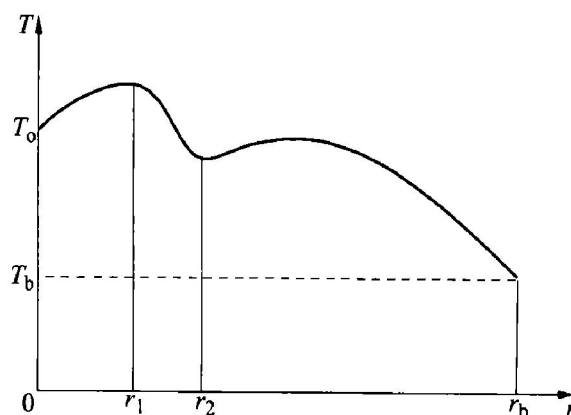


图3 燃烧室内的法向温度分布

Fig. 3 Temperature distribution in normal direction of combustion chamber

3 结论

1) 影响金属或者合金的液雾燃烧工艺过程中的氧化燃烧反应速率的关键因素是金属或者合金液雾的

滴径大小,液雾滴径越小,氧化燃烧反应速率越大,也将越有利于金属或者合金液雾的完全氧化。

2) 燃烧室内部空间可分为内回流区、旋转射流区和外回流区3大主要场区。在内回流区,主要充满金属雾滴及回流的氧气;在旋转射流区主要充满氧气和夹带的金属雾滴;在外回流区,可视为静止的流体被旋转射流牵动而回流,其氧含量稍低。

3) 液雾燃烧系统的温度场为一以燃烧“核心”为球心的、球半径由小到大的等温球面。球面半径越大,温度越低,而至封围其雾化燃烧室的周壁处温度最低。

[REFERENCES]

- [1] 陈世柱,尹志民,黄伯云,等.用喷雾燃烧法制备ITO纳米级粉末的研究[J].有色金属,2000,52(2):88-90.
CHEN Shì-zhu, YIN Zhì-min, HUANG Bāi-yun, et al. Study on atomizing-combustion technique for nanosized ITO powder [J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(2): 88-90.
- [2] CHEN Shì-zhu, YIN Zhì-min. Preparation of nanosized metal oxide ultrafine powders by atomizing-combustion technique [J]. Journal of Central South University of Technology, 1998, 5(2): 79-81.
- [3] 陈世柱,尹志民,胡林轩.液雾燃烧工艺制备SnO₂/In₂O₃纳米粉[J].中国有色金属学报,1997,7(4):94-96.
CHEN Shì-zhu, YIN Zhì-min, HU Lín-xuan. Atomizing-combustion technique for preparation of SnO₂/In₂O₃ nano-sized powder [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(4): 94-96.
- [4] 陈世柱,尹志民.快速制备纳米级金属氧化物的喷雾燃烧法[J].湖南有色金属,1998,14(1):24-27.
CHEN Shì-zhu, YIN Zhì-min. An atomizing-combustion technique for preparing nanosized metal oxide powders rapidly [J]. Hunan Nonferrous Metals, 1998, 14(1): 24-27.
- [5] 尹志民,陈世柱,潘青林,等.熔体雾化-燃烧法制备高纯三氧化二铋超细粉[J].中国有色金属学报,1994,4(4):62-64.
YIN Zhì-min, CHEN Shì-zhu, PAN Qīng-lín, et al. An atomizing-combustion method for preparation of ultrafine Bi₂O₃ powder [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1994, 4(4): 62-64.
- [6] 陈世柱,徐应红.液雾滴径及雾场形态对合金液雾燃烧质量的影响[J].中国有色金属学报,2001,11(5):858-861.
CHEN Shì-zhu, XU Yīng-hong. Effects of size of liquid alloyed droplets and modality of atomizing field on oxygenating-combustion [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 858-861.
- [7] 陈世柱,尹志民.制备金属氧化物纳米粉的液雾燃烧工艺研究[J].材料科学与工程,1998,16(3):60-63.
CHEN Shì-zhu, YIN Zhì-min. Study on atomizing-combustion technique for preparing metal oxide nanometal powder [J]. Materials Science & Engineering, 1998, 16(3): 60-63.
- [8] ZHOU Nāi-jūn, YIN Zhì-min, CHEN Shì-zhu. Thermochemistry and mechanism on the process of preparing powder of Bi₂O₃ using melt-atomizing-combustion method [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1997, 7(3): 113-117.
- [9] 莫鼎成.冶金动力学[M].长沙:中南工业大学出版社,1987.195-209.
MŌ Dīng-chēng. Metallurgical Dynamics [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987. 195-209.
- [10] 陈世柱.影响雾化器工作效率的几个因素[J].轻合金加工技术,1998,26(7):43-46.
CHEN Shì-zhu. The factors to influence working efficiency of atomizer [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 1998, 26(7): 43-46.
- [11] CHEN Shì-zhu, YIN Zhì-min. Fluid kinetics principle and design essential of atomizer [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1996, 6(3): 108-112.
- [12] 陈世柱,尹志民.旋涡式雾化器对漏管外伸长度的影响[J].材料科学与工艺,1998,6(1):69-72.
CHEN Shì-zhu, YIN Zhì-min. Effect of vertical nozzle on leakage pipe extension [J]. Materials Science and Technology, 1998, 6(1): 69-72.
- [13] 周力行.数字模拟交换原理[M].北京:科学出版社,1994.123-129.
ZHOU Lì-xíng. Theory & Numerical Value Simulation [M]. Beijing: Science Press, 1994. 123-129.
- [14] 周校平,张晓男.燃烧原理基础[M].上海:上海交通大学出版社,2001.3-20
ZHOU Xiào-píng, ZHANG Xiào-nán. Basic Theory on Combustion [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2001. 3-20.
- [15] 杨世铭,陶文铨.热交换原理[M].北京:高等教育出版社,1998.140-146,383-386.
YANG Shì-míng, TAO Wén-quán. Heat Exchange Theory [M]. Beijing: Higher Education Press, 1998. 140-146, 383-386.

Reaction velocity and temperature field in atomizing-combustion process of alloys

CHEN Shi-zhu¹, CHEN Hong-rong²

(1. School of Materials Science & Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Energy & Power Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] The key factor affecting the reaction velocity in the atomizing-combustion process of the alloys is the size of the drops to be atomized: the smaller the size of the drops is, the faster the reaction velocity is. Not only the smaller size of the drops to be atomized can quicken the reaction velocity of the atomizing-combustion process, but also will be favorable for complete burning of the alloy-drops. The fluid field in the atomizing-combustion chamber can be carved up as three areas: inside circumfluence area, circumvolve shooting fluid area and outside circumfluence area. The temperature field of the atomizing-combustion system is the spherical surface, the center of the sphere is the burning core. The larger the radius of the sphericity is, the lower the temperature of the spherical surfaces is. The temperature of these places near the wall of the chamber is the lowest.

[Key words] atomizing-combustion; reaction velocity; temperature field

(编辑 彭超群)