

流化床结晶器内氯化钠晶体的磨损过程

魏 敏, 郑 丹, 陈 奇, 王灿灿, 贾 琳, 胡晓敏, 刘小宇, 袁金平

(四川轻化工大学 化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:结晶器中晶体磨损会导致产品质量下降,造成一系列环境问题。在流化床结晶器(FBC)中,对氯化钠晶体的磨损特性进行研究,利用磨损动力学模型研究磨损时间、循环流量和晶体磨损倾向性对磨碎现象的影响。实验结果表明,流化床结晶器中颗粒的磨损是由表面磨损引起的,且颗粒的磨损过程与颗粒的物理特性和流化条件密切相关。目前广泛使用的 Gwyn 模型不能准确地描述颗粒物性与磨损之间的关系。为此,提出一种新的颗粒磨损动力学模型,结合颗粒的材料特性来描述晶体磨损过程。通过实验对比研究,新模型的预测更符合晶体真实磨碎现象。

关键词:颗粒磨损;磨损速率;磨损倾向性;表面磨损;流化床结晶器

中图分类号:TQ115 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-1807(2021)04-0324-07

颗粒的结晶过程包括成核、生长、聚集和磨损 4 个步骤^[1-2]。其中,磨损是结晶过程中的主要问题^[3]。不同碰撞机理引起的晶体磨损会导致许多问题,严重影响产品质量;磨损过程中产生的大量细小碎屑会堵塞设备,导致工艺效率降低^[4];不仅如此,磨损会使颗粒的粒度分布、粗糙度、硬度和形状等性质发生改变,对结晶器的工艺操作条件产生不利影响^[5];磨损还会降低颗粒的断裂强度,导致晶体发生不可恢复的变形^[6]。因此,颗粒磨损对工业反应器的可靠和高效性能都有很大影响,不可忽视^[7]。

磨损的主要来源可以分为表面磨损和破碎磨损^[8]。表面磨损通过磨削母晶锋利的边缘从而产生大量的磨屑,由于碎屑很小,对颗粒的最终粒径分布影响不大;破碎磨损为母晶被撞击后产生大量大小相似的碎片,因此能够改变粒径分布^[9]。除了引起颗粒磨损的力学因素外,这两种磨损方式都受颗粒物性(硬度、尺寸、密度)、工艺条件(磨损时间、悬浮密度)和操作参数(温度、压力和外界流速)的影响,而且不同磨损模式对颗粒磨损的影响也不同。

目前一些学术研究对晶体的磨损过程以及系统参数对晶体磨损的影响做了深入研究。Gwyn^[10]认为晶体磨损速度与磨损时间有幂函数关系;Mau-rer 等^[11]基于颗粒彼此之间的碰撞力来描述磨损过

程;Ray 等^[12]认为可以通过研究磨损率与磨损程度的关系来建立晶体磨损动力学公式。然而,上述研究都集中在影响颗粒磨损过程的外部操作条件上,对颗粒物性变化所带来的影响并没有进一步深入研究^[13]。

本文用磨损时间、循环流量等参数对氯化钠晶体的磨损机理进行评价,并通过对粒径分布变化的研究分析,从而确定了晶体磨损机理。同时,提出一种新的磨损理论模型,结合颗粒的材料力学特性来描述晶体磨损。最后根据实验结果来验证该耦合模型的精确度。

1 实验过程

1.1 晶体材料

晶体特性如表 1 所示。

表 1 晶体特性

参数	参数值
粒径/ μm	265~358
硬度/ $(10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	0.19
泊松比	0.209
界面能/ $(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	0.34
临界应力强度因子/ $(10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-3/2})$	1.8
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.238
质量/g	1

收稿日期:2020-11-13

基金项目:四川轻化工人才引进项目(2017RCL68);四川省大学生创新训练项目(S201910622083);四川省科技计划(2020YFG0163);精细化工助剂及表面活性剂四川省高校重点实验室项目(2019JXY01)。

作者简介:魏敏(1999—),女,四川叙永人,四川轻化工大学化学工程学院,学生,研究方向为工业结晶;通信作者郑丹(1989—),女,四川成都人,四川轻化工大学化学工程学院,讲师,博士,研究方向为工业结晶及结晶器设计。

1.2 实验装置

室温下于 FBC 中进行磨损实验,实验装置如图 1 所示。实验中保证磨损时间、循环流量、反应器温度等操作条件相同。实验过程如下:用循环泵引入 FBR 底部附近的过饱和溶液,并将过饱和溶液向上泵送以保证颗粒的流态化,防止晶体聚集结块^[14],同时调节内循环流量以控制流化床的床层膨胀程度,反应器用温度探针控制温度,用 pH 探针测量溶液酸碱度,防止溶液中其他组分反应结块。反应器与换热器间设有一个缓冲罐,用以保证溶液中没有细小的晶体碎片溢出,最后将液体引入换热器达到循环的目的。

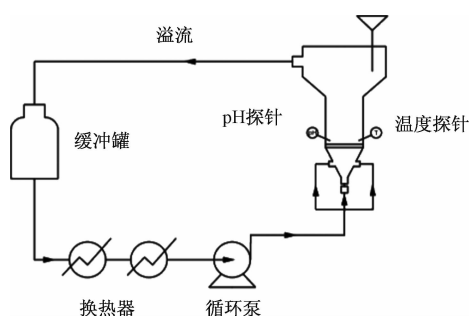


图 1 磨损实验装置

2 磨损动力学模型

磨损程度可以用累积质量损失和磨损速率来表示,可以用不同粒径尺寸下的颗粒质量增加的百分比来计算。本文采用马歇尔模型对其进行了计算,即

$$X = \sum (\omega_{d_{pi,ed}} + \omega_{d_{pi,ini}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: X 为累积质量损失; $\omega_{d_{pi,ed}}$ 、 $\omega_{d_{pi,ini}}$ 分别表示磨损前后尺寸(d_{pi})以下颗粒的质量分数。晶体磨损速率可以用磨损时间来表示,从而推导出磨损率的计算公式^[10]为

$$X = K_{att} t^n \quad (2)$$

式中: K_{att} 为磨损率系数; n 为磨损指数。基于上述方程,磨损速率 r_{att} 可以对式(2)求导从而推导出来,即

$$r_{att} = \frac{dX}{dt} = nK_{att} t^{n-1} \quad (3)$$

一般来说,磨损对颗粒的形貌有很大的影响。用 Archard 模型^[15]描述作用力与颗粒物性之间的关系,即

$$V_{att} = \frac{K_{abr} FS}{H} \quad (4)$$

式中: V_{att} 为磨损晶体体积; F 为碰撞力; S 为滑动

距离; K_{att} 为表面磨损系数; H 为晶体硬度。式(2)也可以用磨损程度重新表示。假设作用力相对于磨损时间不变,则

$$X = \frac{m_{att}}{m} = \frac{V_{att}\rho}{V\rho} = \frac{K_{abr} FS}{HV} \quad (5)$$

其中: V_{att} 为碎屑体积; m_{att} 为磨损产生的碎片的累积质量。式(5)对滑动距离求导可得

$$r_{att} = \frac{K_{abr} F}{HV} \frac{dS}{dt} = \frac{K_{abr} F}{HV} u_p \quad (6)$$

晶体磨损过程中颗粒间的碰撞力不可忽略,采用牛顿定律来定义,即

$$F = m \frac{du_p}{dt} = \rho V \frac{du_p}{dt} \quad (7)$$

引入了时间间隔 Δt 来简化式(7),得

$$\frac{du_p}{dt} \approx \frac{u_p}{\Delta t} \quad (8)$$

将式(7)、式(8)代入式(6),晶体磨损速率可以表示为

$$r_{att} = \frac{K_{abr} \rho u_p^2}{H \Delta t} \quad (9)$$

晶体相互碰撞将导致表面裂缝的形成^[16-17], Ghadiri 等^[18]建立了一个表征磨损效果的力学模型来描述这种现象,即

$$\eta = \frac{\rho u_p^2 dH}{K_c} \quad (10)$$

式中: K_c 为断裂韧性; η 为无量纲的晶体磨损倾向性; d 为粒径。这些参数与晶体物性相关。该力学模型是根据颗粒压痕断裂理论^[19]推导出来的,说明了颗粒物质的磨损与碰撞速率的平方成正比。

将式(9)、式(10)代入式(6)。最终得到由一系列晶体物性参数表示的磨损速率表达式,即

$$r_{att} \propto \frac{K_{abr} K_c^2 \eta}{H^2 d \Delta t} \quad (11)$$

从式(11)可以看出,磨损速率主要受磨损机理(K_{abr})、颗粒物理力学性质(H 、 η 、 K_c)和磨损状态(Δt)3个主要因素的影响。

为了能够准确地模拟颗粒的磨损过程,采用 Gwyn 模型,将由于磨损引起的颗粒物理力学性质的变化所带来的影响考虑进去。因此可以推导出以下表达式:

$$r_{att} = K_{\eta} t^i \eta^j \quad (12)$$

从式(12)可以看出,除了流化条件外,磨损倾向性对磨损速率也有很大的影响。因此,磨损率、流化条件和磨损倾向性之间的关系可以做进一步深入研究。

3 实验结果与讨论

3.1 晶体磨损现象

3.1.1 不同停留时间下的晶体磨损现象

不同停留时间下晶体的磨损电镜图如图 2 所示。

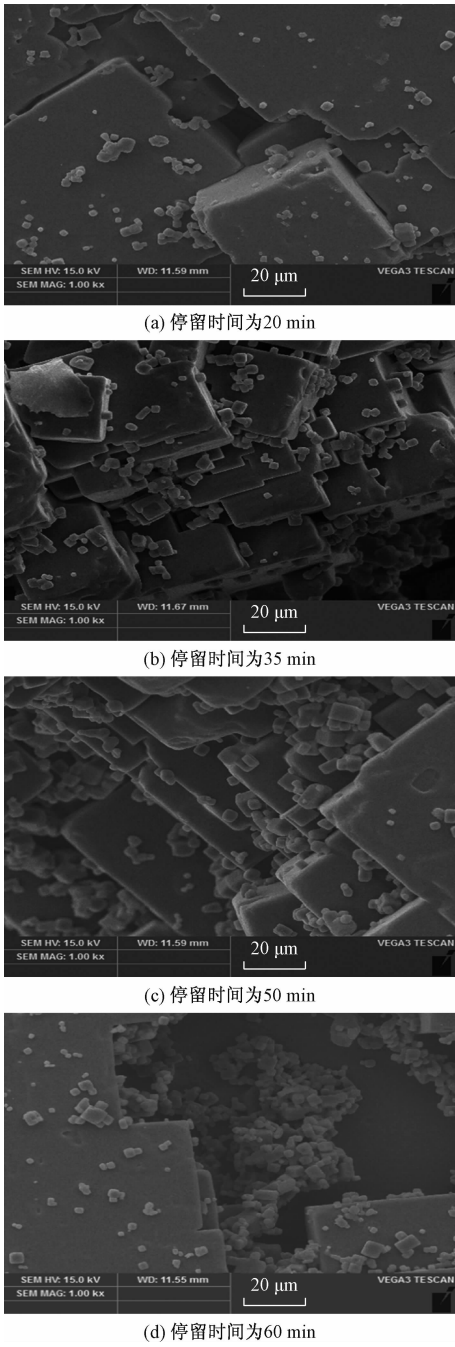


图 2 不同停留时间下晶体的磨损电镜图

由图 2 所示，随着停留时间的增加，晶体表面的细小碎屑显著增多，但晶体自身的结构并未发生较大改变，从而可以得出停留时间的改变对晶体表面磨损的影响比较明显。停留时间的增加，使得晶体

表面锋利的边缘被磨削产生大量细小的颗粒，因而附着在晶体表面的细小颗粒随之增加。同时，停留时间的增加使得晶体间的碰撞时间增多，进而导致晶体间碰撞的次数增多，碰撞的加剧使晶体表面的边界层变薄，晶体表面磨损加剧，产生了许多细小的颗粒。

3.1.2 不同循环流速下的晶体磨损现象

不同循环流速下晶体的磨损电镜图如图 3 所示。

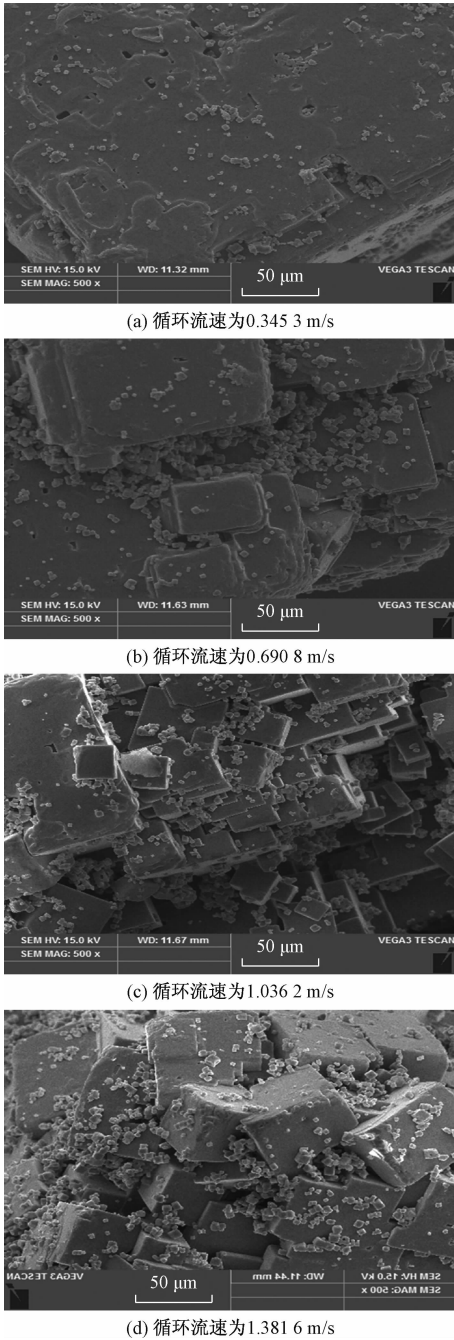


图 3 不同循环流速下晶体的磨损电镜图

由图 3 所示，随着循环速度的增加，晶体表面附

着的细小磨屑的数量同样呈增多的趋势,同时,当循环速度增大到 1.381 6 m/s,磨损产生的小碎屑受旋涡的影响有聚集在大晶体表面的趋势,由此可知循环流速的改变对晶体的表面磨损也有一定影响以及促进了晶体的二次成核。这是因为循环流速的增大导致了晶体与晶体之间、晶体与器壁之间的碰撞概率以及碰撞程度随之增大,晶体表面的凸起更易脱落,极大地改变了晶体的粒径分布。

3.2 粒径分布

不同停留时间、循环速度下生长后的粒径分布如图 4 所示。

从图 4(a)可知,品种粒径为 270~297 μm 的品种在经过流化生长后得到了 6 种粒径范围的晶体,分别为< 245、245~270 μm 、270~297 μm 、297~325 μm 、325~350 μm 、350~417 μm ,其中,粒径范围在< 245 μm 与 297~325 μm 的晶体的质量分数占比最大。这是因为在流化床流化作用下,已生长到一定程度的晶体与其他晶体之间、与器壁之间的碰撞会使得大晶体表面不平坦的部分脱落,晶体的粒径越大,碰撞程度便越剧烈,导致大晶体的质量分数占比减小,同时碰撞脱落的小颗粒在流化床内又有部分会重新生长,如此循环往复,直至达到一个动态平衡,因而流化床内大部分晶体的粒径均维持在了 297~325 μm 与< 245 μm 这一范围。由图 4(b)、(c)、(d)也能得出上述结论。

因其余粒径分布的晶体质量分数占比小,故不予重点讨论,以下将重点讨论粒径范围在< 245 μm 和 297~325 μm 的晶体占比的变化趋势。以上 4 个图综合来看,发现流化时间在 60、50、35 min 下,粒径范围在<245 μm 的晶体占比随着流速的增加先减少后增加,粒径范围在 297~325 μm 的晶体却先增加后减少,且二者的变化趋势大致相当。这是因为在较低循环速度的范围下,晶体间的碰撞不会十分剧烈,且品种单位时间内接触到的溶液中的质点较多,这十分有利于晶体的生长,当晶体的粒径逐渐增大,较小粒径的晶体由于搅拌形成的旋涡的影响也会聚集在生成的较大晶体表面,更加促进了大晶体的形成,使得大晶体占比逐渐增多^[20];但随着流速增大,流体与晶体表面的剪应力也随之增大,当流速增大到一定数值后,过大的剪应力使得大晶体表面的凸起、边缘及附着的小颗粒等脱落,并且对晶体的生长产生了巨大的阻力,阻碍了晶体的继续生长,同时过大的流速也加剧了溶液中各种大小晶体间的各种碰撞,从而造成小粒径晶体的占比增

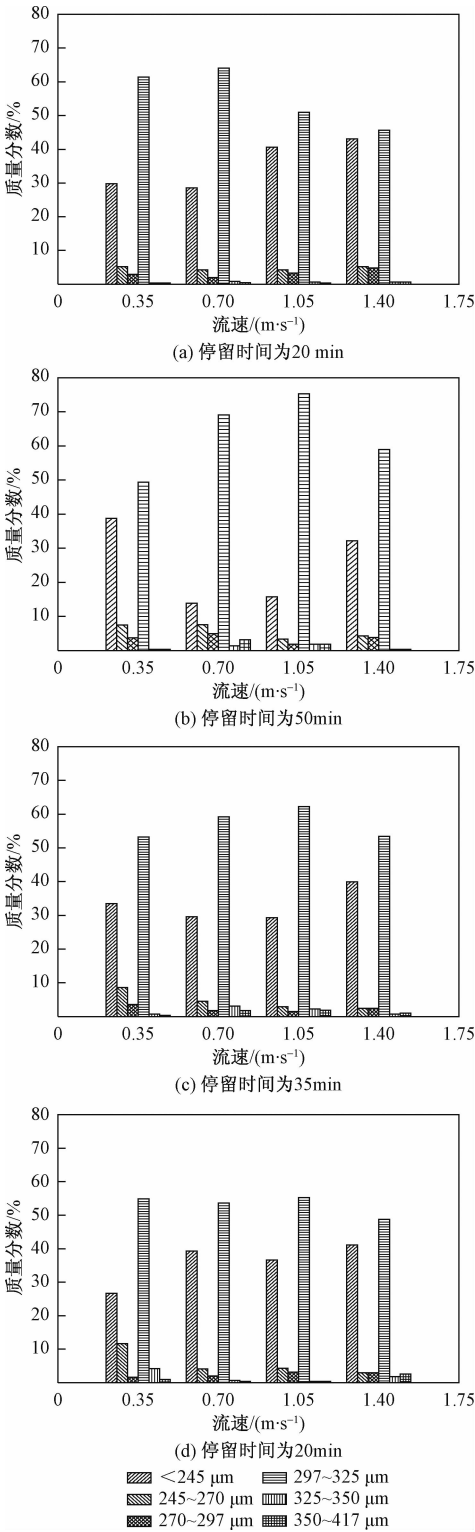


图 4 不同停留时间、循环速度下生长后的粒径分布

多而大粒径晶体占比的减少。除此之外,流化时间对晶体的粒径分布也有一定影响,随着流化时间的增加,粒径范围在 297~325 μm 的晶体占比刚开始增加的速度较缓慢,当增加到 60 min 时,其占比才有明显增大,这是由于晶体生长速度一般较缓慢,

因而较短流化时间对溶液中粒径分布的影响有限，只有长时间的流化才有明显变化，这也是流化时间在 20 min 下得到的数据同流化时间较长的实验数据有一定差距的原因。

3.3 晶体磨损模型

3.3.1 磨损倾向性与粒径的关系

实验中晶体密度、硬度、断裂韧性为确定的物性参数，代入实验过程中的碰撞速率以及晶体粒径，根据 Ghadiri 公式计算出对应的磨损倾向性的值，做出磨损倾向性与晶体粒径关系图，如图 5 所示，在相同的循环流速下，晶体粒径越大，磨损倾向性越大。这可能是由于晶体粒径不一导致其结构差异。施加在晶体上的，能对晶体结构造成宏观破坏的最小应力为颗粒临界强度，粒径越大，颗粒的临界固有强度就越小，其稳定性就越差，表面更易磨损产生裂纹，因此在流化床中，粒径越大的晶体就越易破裂，磨损倾向性越大^[21-22]。

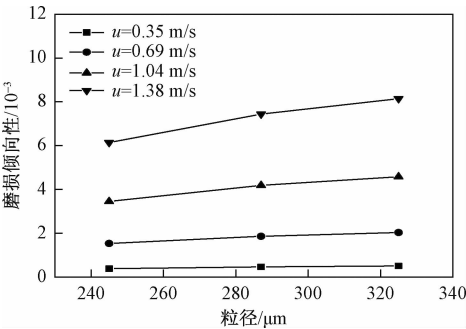


图 5 磨损倾向性与粒径的关系

3.3.2 磨损倾向性与磨损速率的关系

如图 6 所示，在一定停留时间下，磨损速率随着磨损倾向性的增大而增大。晶体的断裂面有最小断裂能，当大量的碰撞和磨损产生的动能大于最小断裂能时，断裂面发生形变，产生大量裂纹，裂纹形成后其阻力和动能较低，裂纹就沿着断裂面迅速扩展，产生大量碎片。由图 6 还得知，在一定的停留时间下，存在一个最小的晶体粒径，在该粒径下晶体的磨损速率几乎恒定，且数值很小，这是因为磨损倾向性小的晶体粒径小，其临界固有强度大，结构稳定，不易发生磨损现象。因此，该动力学速率的相关研究对结晶器、旋风分离器等工业设备的设计具有重要意义。

3.3.3 停留时间与磨损速率间的关系

如图 7 所示，可以明显地看出随着停留时间的增加，磨损速率在增大，且当停留时间在 2 000 s 内，磨损速率增大的幅度较平缓，当超过这个数值，其

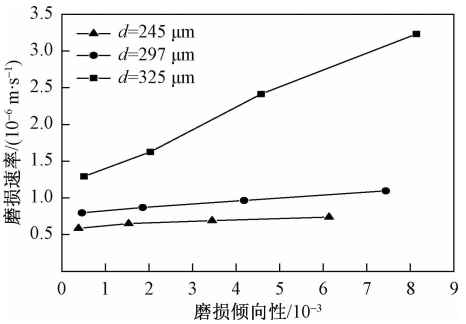


图 6 磨损倾向性与磨损速率的关系

增大趋势非常显著。这是因为在前 2 000 s，晶体粒径较小，其稳定性较好，流化床内出现的碎片是由晶体的表面磨损产生，而晶体表面磨损速率较慢。随着停留时间的增加，小粒径晶体在搅拌形成的旋涡的作用下，聚集在大粒径晶体表面，促进了晶体的二次成核，大粒径晶体的比例增多，碰撞次数增多的同时碰撞程度增大，使破碎速率显著增大。

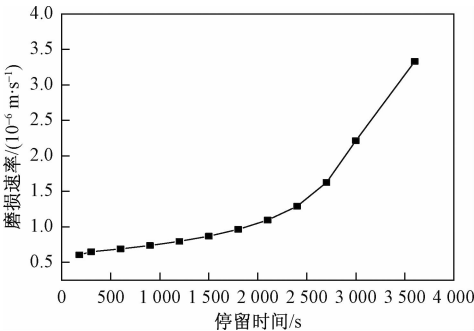


图 7 停留时间与磨损速率的关系

3.4 实验值与理论值对比

本实验条件下得到晶体破碎倾向性 η 和晶体物性相关的多组动力学数据，通过多元非线性回归拟合得到晶体磨损动力学模型：

$$r_{att} = 5.622 \times 10^{-8} t^{0.45} \eta^{0.041} \tag{13}$$

由式(13)可知，氯化钠晶体的磨损速率与停留时间和磨损倾向性成正比，其中停留时间对晶体磨损速率的影响最大，在实际生产过程中，为减少晶体磨损带来的损失，应主要控制晶体的流化条件。

将实验停留时间代入上述公式计算得出磨损速率，即为理论值，作出磨损速率理论值与计算值的对比图，如图 8 所示。由图 8 可知，在前 2 750 s 两条曲线的变化趋势相当，之后差距增大。因本实验拟合的公式是由较短时间内的流化数据所拟合，表现的是较短时间内晶体磨损现象，因而在 2 750 s 后与实验值有一定差别。因此，在误差允许范围内，本实验所耦合的模型可以很好地以颗粒的材料

力学特性来描述晶体磨损机理。

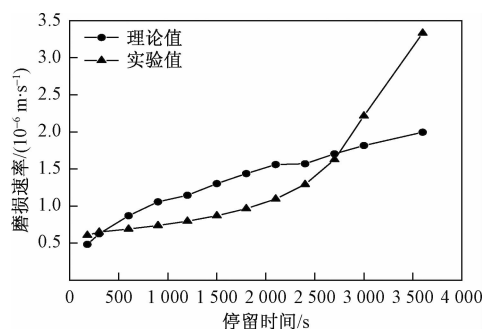


图8 磨损速率实验值与计算值对比

4 结论

在流化床结晶器内进行晶体磨损实验,用磨损时间、循环流量等参数对氯化钠晶体的磨损机理进行了研究,以 Gwyn 模型以及 Ghadiri 压痕断裂理论所推导出的晶体磨损倾向性公式为参照,考虑流化条件以及由于磨损引起的颗粒物理力学性质的变化所带来的影响,进一步研究磨损率、流化条件和磨损倾向性之间的关系,对实验数据进行拟合,提出了一种新型磨损动力学模型: $r_{\text{att}} = 5.622 \times 10^{-8} t^{0.45} \eta^{0.041}$,该磨损动力学模型比 Gwyn 模型更能准确分析颗粒磨损与其物理力学特性之间的关系,预测也更符合晶体真实磨碎现象。

参考文献

[1] JIN S, CHEN M Y, LI Z F, et al. Design and mechanism of the formation of spherical KCl particles using cooling crystallization without additives[J]. Powder Technology, 2018, 329: 455—462.

[2] LI D F, KE X W, YANG H R, et al. The ash formation and attrition characteristics of an Indonesia lignite coal ash for a 550 MWe ultra supercritical CFB boiler[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 147: 579—586.

[3] CHOURASIA S, ALAPPAT B J. Effects of various parameters on the attrition of bed material in a recirculating fluidized bed with a draft tube[J]. Particuology, 2018, 38: 61—70.

[4] BONAKDAR T, GHADIRI M, AHNADIAN H, et al. Impact attrition of spray-dried burkeite particles[J]. Powder Technology, 2016, 304: 2—7.

[5] HARE C, GHADIRI M. Attrition of paracetamol and aspirin under bulk shear deformation[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 125: 13—19.

[6] SUN Y, NIMBALKAR S, CHEN Chen. Particle breakage of granular materials during sample preparation[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2019, 11 (2): 417—422.

[7] WU D F, GU Z D, LI Y D. Attrition of catalyst particles in a laboratory-scale fluidized-bed reactor[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 135: 431—440.

[8] KANG, D H, KO C K, LEE D H. Attrition characteristics of iron ore by an air jet in gas-solid fluidized beds[J]. Powder Technology, 2017, 316: 69—78.

[9] WU F H, WU D F. Attrition resistances and mechanisms of three types of FCC catalysts[J]. Powder Technology, 2017, 305: 289—296.

[10] GWYN J E. On the particle size distribution function and the attrition of cracking catalysts[J]. Aiche Journal, 1969, 15: 35—39.

[11] MAURER S, DURÁN S R, KÜNSTLE M, et al. Influence of interparticle forces on attrition and elutriation in bubbling fluidized beds[J]. Powder Technology, 2016, 291: 473—486.

[12] RAY Y C, JIANG T S, WEN C Y. Particle attrition phenomena in a fluidized bed[J]. Powder Technology, 1987, 49: 193—206.

[13] UZI A, KALMAN H, LEVY A. A novel particle attrition model for conveying systems[J]. Powder Technology, 2016, 298: 30—41.

[14] EPSTEIN N. Handbook of fluidization and fluid-particle systems[J]. Discorer the world's Research, 2003: 705—764.

[15] ARCHARD J F. Contact and rubbing of flat surfaces[J]. Journal of Applied Physics, 1953, 24(8): 981—988.

[16] SCALA F, CAMMAROTA A, CHIROBE R, et al. Commi-nution of Limestone During Batch Fluidized-Bed Calcination and sulfation[J]. Aiche Journal, 1997, 43(2): 363—373.

[17] BISCANS B. Impact attrition in crystallization processes: Analysis of repeated impacts events of individual crystals[J]. Powder Technology, 2004, 143(26): 264—272.

[18] GHADIRIM, ZHANG Z. Impact attrition of particulate solids[J]. Part 1: A Theoretical Model of Chipping, 2002, 57: 3659—3669.

[19] MONTAGNARO F, SALATINO P, SCALA F. The influence of temperature on limestone sulfation and attrition under fluidized bed combustion conditions[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2010, 34(3): 352—358.

[20] 王力, 马继红, 郭增维, 等. 水热法制备硫酸钙晶须及其结晶形态的研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 13(6): 626—629.

[21] 孙玉利, 左敦稳, 朱永伟, 等. 不同摩擦偶件对单晶硅摩擦磨损行为影响的对比研究[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(6): 1028—1033.

[22] 赵磊, 侯金保, 孟军虎, 等. 电接触烧结增强 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的显微组织和摩擦磨损行为研究[J]. 表面技术, 2019, 48(4): 116—121.

Attrition Process of Sodium Chloride in Fluidized Bed Crystallizer

WEI Min, ZHENG Dan, CHEN Qi, WANG Can-can, JIA Lin, HU Xiao-min,
LIU Xiao-yu, YUAN Jin-ping

(School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong Sichun 643000, China)

Abstract: The particle attrition could degrade product quality in crystallizer, and cause environmental problems. We use attrition kinetics model to research the effect of attrition time, circulation flow rate and particle attrition propensity by researching the crystal attrition characteristic of sodium chloride in fluidized bed crystallizer (FBC). The results show that surface attrition causes particle attrition in FBC and the attrition process of particles is closely related to the physical properties of particles and fluidization conditions. At present, the widely used Gwyn model cannot accurately describe the relationship between particulate property and attrition, proposes a novel particle attrition kinetics model, which describes the crystal attrition process by material properties of particles. The model parameters have definite meanings and are highly correlated with the material mechanical properties of particle, the predictions of this new model are in better agreement with the Gwyn's model.

Key words: particle attrition; attrition velocity; particle attrition propensity; surface attrition; fluidized bed crystallizer