

流态化合成氮化硅的鼓泡床冷模试验与 CFD 模拟

陈俊, 叶旭初, 宋涛, 钱海燕

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210009)

摘要: 对流态化合成氮化硅的鼓泡床进行了冷态试验研究, 结果表明: 优选出的流态化分布板, 在表观气速为 $0.11 \sim 0.13 \text{ m/s}$ 时, 可以形成稳定的鼓泡床。并运用 CFD 技术, 模拟研究了床内的空气相、颗粒相的组分浓度分布规律, 对床内的死流区、不同粒径颗粒的上下分层现象与不同床层高度的压力降的模拟预测结果与实验结果相吻合。

关键词: 氮化硅; 流态化; 鼓泡床; 分布板; CFD*

中图分类号: TQ021.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-7643(2005)01-0057-05

氮化硅材料具有硬度高、耐高温、导热系数大、密度低等特点, 如用高质量氮化硅粉体加工的氮化硅传动部件可应用于高温反应堆、冶金、通信卫星、轴承球等^[1-3], 但是, 氮化硅粉体原料自然界不存在, 其高价格制约了氮化硅材料的广泛应用。目前, 国际上氮化硅粉体的常用合成方法有硅粉直接氮化、碳热还原与硅亚胺还原^[4-8], 而硅粉直接氮化是国际上采用最多的方法。目前硅粉直接氮化主要是采用间隙法生产, 即将高纯硅粉原料粉碎后, 层层静态堆放在高温炉内的插板上, 通过炉温和气氛控制, 在常压条件下通入纯净 N_2 合成 α -相氮化硅粉, 通过粉磨获得超细氮化硅粉体产品。该方法的氮化时间长, 一般每批次的氮化时间需要 $40 \sim 60 \text{ h}$, 生产效率低, 能耗高; 另一方面, 由于是采用间隙式生产方式, 每批次的产量小, 产品质量波动大, 性能不稳定。

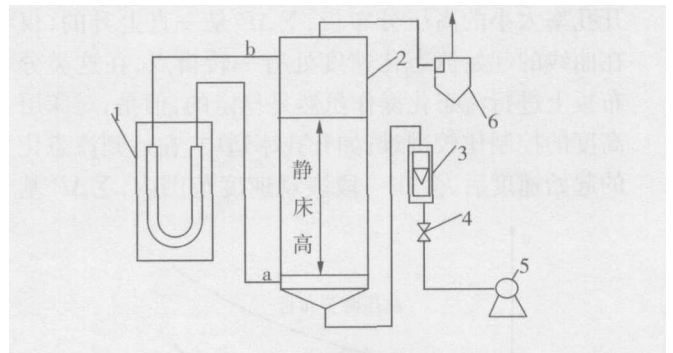
为了形成氮化硅超细粉体的高质量、低成本、规模化生产, 目前, 国际上正在研究开发的工艺技术路线基本是硅粉直接氮化的连续化生产方式, 如日本 2000 年公布的专利^[9]: 连续高温流化床氮化炉生产 α -相氮化硅粉体; 美国 Varong Pavarajam (2003 年)^[10]、Yao - Dian Liu 等^[11]也进行了流态化氮化合成氮化硅粉体的研究。本研究在冷模条件下, 对工业化中拟采用的流态化鼓泡床氮化合成反应器的分布板的流态化特性、阻力压降及床内空气组分、颗

粒浓度场的分布规律进行了试验与 CFD 模拟研究, 其结果具有工业化应用价值与理论指导意义。由于流化床喷嘴附近结构的复杂性, 至今, 国内外还没有见到采用 CFD 模拟研究流态化的报道。

1 冷模试验与分析

1.1 试验流程及分布板的结构设计

图 1 是冷态模型试验流程及鼓泡床模型实验装置示意图, 静床高 0.6 m ; 直径 0.4 m , 在床体的边壁上沿床高等间距 (100 mm) 分布有 7 个测压点 (a,



1—U 型管压力计; 2—鼓泡床; 3—转子流量计;
4—流量调节阀; 5—风机; 6—收尘系统

图 1 鼓泡床实验流程与装置示意图

Fig 1 The device of bubbling fluidized bed

* 收稿日期: 2004-04-20

基金项目: 江苏省“十五”攻关项目

作者简介: 陈俊 (1977-), 男, 江苏江都人, 硕士, 主要研究方向为材料加工工程; 叶旭初 (联系人), 教授, Email: yexuchu@njue.edu.cn

b),风量由流量计控制与计量。通过对不同开孔率的流态化分布板的试验研究,对于本研究中的硅粉原料,当开孔率为 0.47% 时可以得到理想的流态化效果,其结构如图 2 所示,分布板上共有 81 个喷头,喷头上对称地分布了 4 个直径为 2 mm 的水平喷嘴。

实验中是采用密度为 2730 kg/m^3 的高纯硅粉,粒度分布规律如表 1 所示,其中“群”是表示在 CFD 模拟研究中的颗粒分组情况。

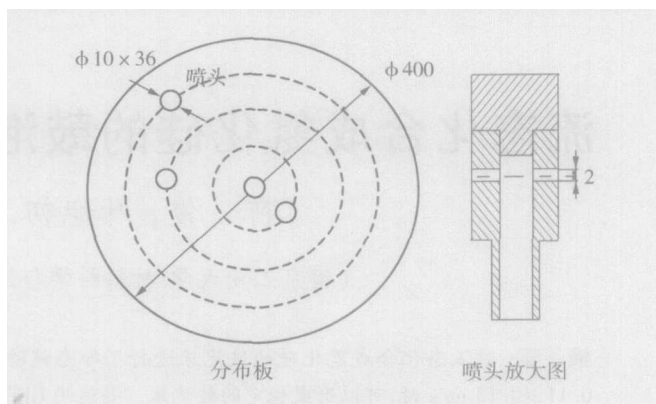


图 2 分布板与喷头放大图

Fig 2 Distributor and spout

表 1 硅粉的粒度分布规律

Table 1 The granularity distribution of powder silicon

| 编 号 | 群 1 | 群 2 | 群 3 | 群 4 | 群 5 |
|------------------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|
| 粒径 $d_p / \mu\text{m}$ | $d_p > 80$ | $60 < d_p < 80$ | $40 < d_p < 60$ | $20 < d_p < 40$ | $d_p < 20$ |
| 体积分数 / % | 9 | 18 | 29 | 24 | 20 |

1.2 流态化特性的综合分析

鼓泡床的床层压降是判断分布板的性能及操作稳定性的一个重要指标。如图 3 所示,在起始流态化前,压降 P 随表观气速的增大而增加,当到起始流态化速度附近,如果是开孔率太大的低压分布板, P 会先有一个下降的阶段,然后又继续上升,它是一种操作不稳定的分布板,一般不被采用。对开孔率太小的高压分布板, P 是一直上升的,仅在曲线的起始流态化速度处有一转折点,在这类分布板上进行流态化操作虽然是稳定的,但是,对床层高度的控制比较困难;如开孔率适中,在达到流态化的起始速度后,会在一段表观速度范围内, P 基

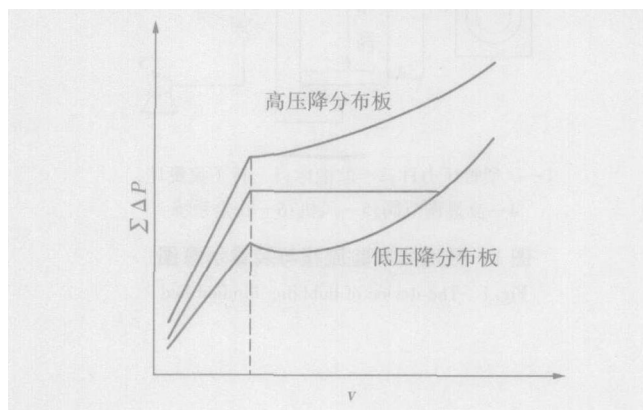


图 3 高压降分布板与低压降分布板随表现气速变化

Fig 3 High pressure drop and low pressure drop

本不变(中间的一条线),以后再继续上升,这是理想开孔率的分布板。

图 4 是本研究中优选出的流态化分布板的压降随操作总流量的变化规律曲线,从图 4 中可以看出,当操作流量在 $30 \sim 40 \text{ m}^3/\text{h}$ 的范围内时,床层的流态化现象不明显;而流量在 $40 \sim 50 \text{ m}^3/\text{h}$ 范围内时,流态化处于过度区域;当流量达到 $50 \sim 60 \text{ m}^3/\text{h}$ (表观速度为: $0.11 \sim 0.13 \text{ m/s}$) 时,床层压降表现出基本不变的特征,实验观察也表明,在此流量范围内操作时,完全可以形成一个稳定的鼓泡床。即表明,对于硅粉这样的原料,本研究中开发的分布板是比较理想的。

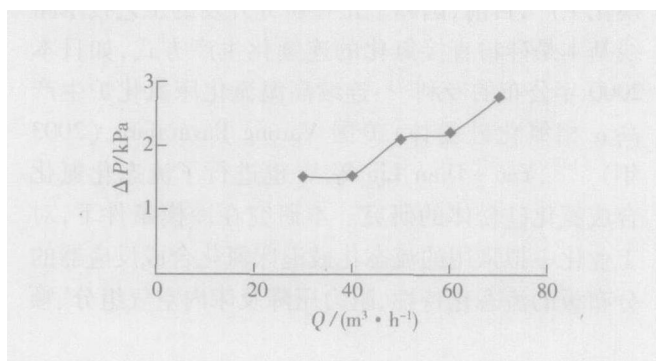


图 4 不同操作流量时分布板阻力曲线

Fig 4 The air pressure drop curve of distributor at different operating fluxes

2 CFD 模拟研究

为进一步认识床内的流动状况与流态化效果,采用 CFD 技术对其进行了模拟分析。

2.1 基本原理

针对鼓泡床内的气固流动特点,以多相流 (MULTI-PHASE FLOW) 模型^[12,13]描述床内的颗粒相和空气相的流动为理论基础,并将硅粉颗粒按粒径分成 5 个尺寸组 (颗粒群),一个颗粒群代表一个相,各相具有自己的连续性方程和动量方程。即

第 i 相的质量分数连续性方程为:

$$\frac{\partial}{\partial t} (r_i \rho_i) + \nabla \cdot (r_i \rho_i U_i) = 0$$

第 i 相的动量方程为:

$$\frac{\partial}{\partial t} (r_i \rho_i U_i) + \nabla \cdot (r_i \rho_i U_i \cdot U_i) = r_i (B_i - \nabla p_i) +$$

$$\mu_i \cdot (\nabla U_i + (\nabla U_i)^T)$$

式中, r_i 、 U_i 、 ρ_i 、 p_i 、 B_i 、 μ_i 分别表示 i 相的质量分数、运动速度、密度、压力、体积力和动力粘性系数。 $i=1$ 为空气相, $i=2, 6$ 表示不同粒径的颗粒群相;运用上述方程组,理论上可以求出气相及各组颗粒群相的运动速度及其相应的质量分数的空间分布规律。数值方法采用 SMPLE 算法^[14]。

2.2 网格划分

计算区域采用分块网格技术进行六面体划分,划分方案是根据结构化网格的要求以及床结构特点制定的,它要求每个单元体都具有六面体结构,且尽可能地与三维坐标下质量、动量的传输方向一致,使其具有良好的初始网格结构,再在此基础上进行细致的网格划分,生成具有较高网格质量的贴体坐标下的六面体拼块式结构化网格系统。由于分布板上喷嘴的直径与床体的直径比只有 1/200,喷嘴完全按实际情况进行网格划分将十分困难,为了提高收敛性,本研究中对该区域的网格划分进行了非常精细的六面体分块,最小块的体积仅有 8 mm^3 ,并将圆形喷头简化为用外接正方体代替,喷嘴采用等面积原则改为正方形,从而减小了网格划分的难度。这种简化,本研究认为只会在喷头边壁的边界层附近的微小区域形成误差,而不会影响鼓泡床内的基本流动特征。图 5 是流化床底部分布板附近的网格划分局部放大图。

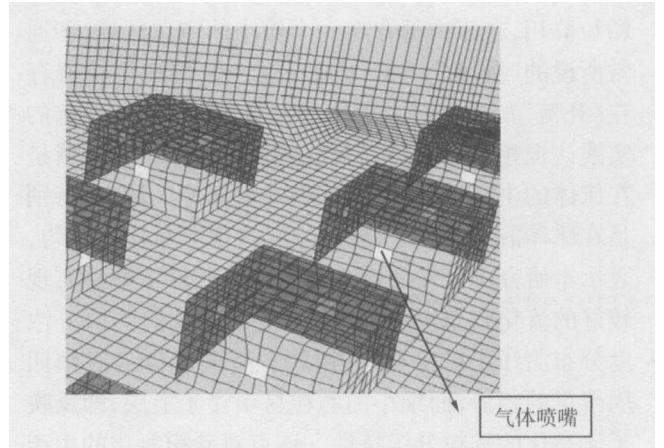


图 5 分布板附近的网格划分方案

Fig 5 Arrangement of grids on the distributor

3 模拟研究结果与讨论

3.1 阻力损失分布规律

图 6 是在不同床层高度时 CFD 模拟的压力降与实测值的比较 (空气体积流量为 $60 \text{ m}^3/\text{h}$),从图可以看出:模拟得到的不同高度的床层压力降与实际测出的压力降基本一致,表明本研究中采用的数学模型与数值方法在宏观上是可靠的。

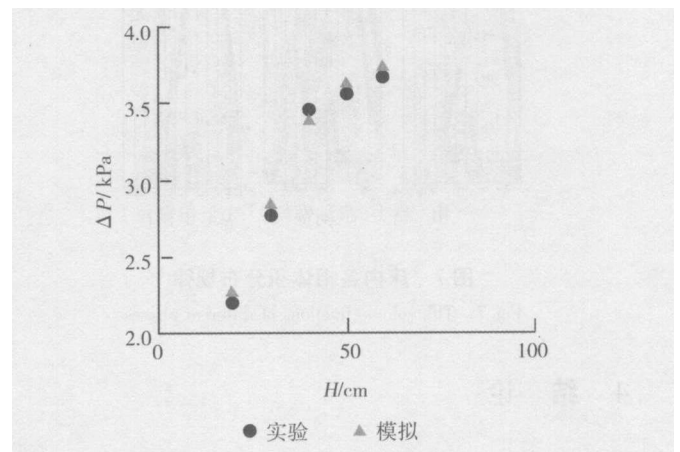


图 6 高度方向不同位置床层压力降比较图

Fig 6 The air pressure drop at different height

3.2 质量组分浓度分布规律

图 7 分别是空气、最细和最粗颗粒群的质量组分浓度在中心剖面 (1/2 区域) 上的等值线分布规律,图 7 中曲线的颜色愈黑,表示当地的组分浓度的绝对值愈小,曲线分布愈密,表示浓度值变化愈快。从图 7 中可以看出:无论是空气相,还是最细、最粗

颗粒群相,在床内都存在一个较小的空白区域,即通常所说的“死流”现象,而且,空气与最细颗粒群存在“死流”的区域是靠近床体的边壁,该点与现有的实践认识相吻合;最粗颗粒群存在“死流”的区域是在床体的中心。但是,在床内的大部分区域内,特别是在床体的上段,空气相的组分浓度分布比较均匀,表示本研究中开发的鼓泡床在冷态条件下能够实现较好的流化状态。比较最细、最粗颗粒群的组分浓度分布曲线还可以看出:粗颗粒有向床体的底部四周聚集的趋势,而细小的颗粒易于浮于上层,即反映了流态化的颗粒分级特性。该点对硅粉氮化的生产操作和提高产品质量是有利的,原因是当 N_2 从床体底部的喷嘴喷入床内时氮气组分浓度最高,这样可以使该区域内的粗颗粒硅粉获得相对较快的合成反应速度,从而可望保证粗、细颗粒的反应进程基本相同,提高最终氮化硅产品的质量。

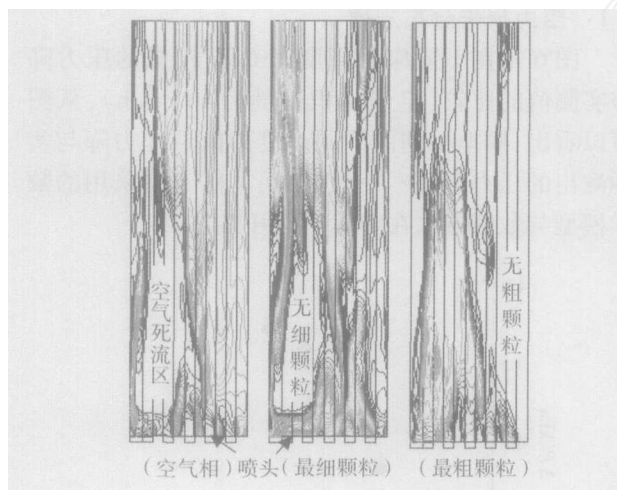


图 7 床内各相体积分布规律

Fig 7 The volume fractions of different phases

4 结 论

(1)冷模试验表明,对于硅粉,本研究中优选出的喷嘴分布板的开孔率是合适的,可以实现稳定的鼓泡床操作。

(2)CFD 模拟得到的不同床层高度的压力降与实测结果吻合,表示本研究中采用的数学模型、数值方法对宏观结果的预测是可靠的。

(3)对于空气与最细颗粒群相,CFD 模拟预测出的“死流”现象及最粗颗粒有向床体的底部四周聚集的趋势,而细小的颗粒群易于浮于上层的颗粒分级现象,与流态化床的实际操作现象相吻合。

(4)流化床底部的喷嘴结构对于采用结构化网格的 CFD 模拟技术是比较困难的,本研究在该领域上进行了有益的探讨,其结果对指导 CFD 技术的应用具有理论价值与实际意义。

参考文献:

- [1] 曹永革. 初始硅粉粒度对自蔓延高温合成氮化硅的影响[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(5): 551 - 557.
- [2] 莫 艳,朱凯培,袁 正,等. 高频等离子体化学气相沉积制备氮化硅超细粒子[J]. 化工进展, 1995, 23(4): 323 - 378.
- [3] 庄汉锐. 硅粉在高压下氮化的研究[J]. 无机材料学报, 1989, 4(2): 183 ~ 187.
- [4] 李 红,黄莉萍. Si_3N_4 复合粉体的制备及研究高纯石墨生产工艺的探讨[J]. 无机材料学报, 1995(2): 183 - 188.
- [5] 张景贤. 氮化硅针状晶体的制备[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(2): 142 - 146.
- [6] 高纪明. 溶胶-凝胶法制备纳米 Si_3N_4 粉末的研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(04): 500 - 506.
- [7] 洪若瑜. 高频等离子体化学气相法制备氮化硅的化学平衡计算[J]. 化工冶金, 1997, 18(4): 295 - 302.
- [8] 李 虹. 碳热还原法制备氮化硅粉体的反应过程分析[J]. 无机材料学报, 1999, 11(2): 241 - 246.
- [9] Skin-Etsu Chemical Industry Co, Ltd, Japan Manufacture of high- α -type silicon nitride powder by nitriding of silicon powder [P]. Japan: 2000335907, 2000 - 05 - 12.
- [10] Jovanovic Z.R. Kinetic study on the production of silicon nitride by direct nitridation of silicon in a fluidized bed experiment and modeling [D]. PhD Dissertation: Oregon State University. 1995.
- [11] Liu Y.D. Fluidized-bed nitridation of silicon - direct use of very fine powder for α -silicon nitride production [D]. PhD Dissertation: Oregon State University. 1996.
- [12] Binning P (Univ of Newcastle), Celia M A. Practical application of the fractional flow approach to multi-phase flow simulation [C]. International Conference on Computational Methods in Water Resources, CMWR, v 1, 1996: 399 - 410.
- [13] 周力行. 湍流两相流动与燃烧的数值模拟 [M]. 北京:清华大学出版社, 1991.
- [14] 陶文铨. 数值传热学 [M]. 西安:西安交通大学出版社. 1988.

The fluid-dynamic study and CFD simulation of bubbling fluidized bed for Si_3N_4 synthesis

CHEN Jun, YE Xu-chu, SONG Tao, QIAN Hai-yan

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 21009, China)

Abstract: The fluid-dynamic study of the bubbling fluidized bed that was used for Si_3N_4 synthesis was performed. The optimal flow distributor has been selected by experiment. The results showed that when the speed of air flow velocity is 0.11 ~ 0.13 m/s can be formed steady flow field. The distributing law of gas phase and solid phase's concentration of field in bed was analyzed with CFD technology. The phenomena of dead flow and lamination of different diameter particle phases and the pressure at different height were discussed. The results of experiment and simulation are coincide.

Key words: Si_3N_4 ; fluidized state; bubbling fluidized bed; distributor; CFD

简 讯

加快开发新能源是解决我国可持续发展的关键

在全国首届化学工程和生物化工年会上,与会专家纷纷就新能源开发的技术与发展战略等热点问题展开交流,共同寻求我国经济和社会可持续发展的技术支撑和发展战略。

中国石化公司副总裁曹湘洪院士认为,我国是世界原油生产大国,也是世界原油消费大国。我国石油资源与社会可持续发展的需求相比有着相当大的差距。原油作为我国不可再生资源越来越少,鉴于目前必须用交通运输燃料和石化原料的现况,发展替代车用燃料和天然气煤炭化工,应成为新能源开发的目标。

中石化石油化工科学研究院闵恩泽院士谈到:能源、气候变化、人类健康和生物多样性相互深层次地交织在一起,而且还与重大的经济、政治和社会问题相联。利用取之不尽、用之不竭的可再生植物资源生产大宗石化产品是实现可持续发展的长远战略目标,也是绿色化学的重要方向。

南京工业大学校长欧阳平凯院士认为:21世纪初,化学工业是全球经济中最大的制造业。目前,我国化学工业的制造路线和加工方式是不可持续的,导致的后果是环境危机、资源(能源)危机。人类是地球生态系统的一部分,因此,可持续社会是建立太阳能驱动下的物质原理,并与生态系统兼容。可持续社会的基础就是通过外部能量驱动生物质的自然循环。解决能源危机,必须发展工业生物技术,加快燃料酒精、生物柴油的研制步伐。

山西省人大常委会副主任、太原理工大学校长谢克昌院士说,煤炭是我国主要的一次能源,产量居于世界第一位。我国石油和天然气资源相对有限,不可能大规模作为车用燃料,利用我国相对丰富的煤炭资源转化为清洁车用燃料,是十分可行的。

中国科学院副院长李静海院士则认为,当前,我国能源受到需求增长、资源不足、结构不良、环境污染等问题的挑战,因此,我们必须加强太阳能、风能和生物质能等可再生能源的技术研究。

(党委宣传部)