

浆液介入下炽热碳化渣床层流化质量试验研究

岳 东¹, 王建鑫^{1,2}, 温良英^{1*}, 刘 波¹, 杨仰军²

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 钒钛资源高质化利用四川省重点实验室, 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 基于某厂碳化钛渣沸腾氯化炉内返泥浆实际建立了热态模拟试验系统, 研究了液相进入碳化渣流化床层的限量、过热蒸发后实际进入床层的液相量与加液量的关联, 剖析了液相介入下流化床层中碳化渣颗粒的聚散行为与流化质量指标变化规律。研究结果表明: 在压力脉动相对平稳的碳化渣流化床层中喷入液相后, 液相桥接固相颗粒粘连团聚导致床层压降剧增。当介入碳化渣流化床层的液相量相对较少, 液固质量比小于 0.005 时, 在流化气体的搅混剪切和固相吸液作用下, 可使团聚颗粒解离分散, 床层压降恢复到无液相介入的气固流化状态; 随着液固质量比增加达到 0.03 ~ 0.10 时, 流化质量指数相对平稳, 而床层压降脉动标准偏差明显降低, 碳化渣床层的流化质量稳定较好; 结合在线热重追踪, 在试验研究条件下获得的进入碳化渣流化床层的液相量与加入的液相量呈现出较好的线性相关性。

关键词: 炽热碳化渣; 浆液介入; 固相聚散; 液相蒸发; 流态化质量

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)03-0031-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.03.004

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Experimental study on the fluidization quality of hot carbonized slag beds under slurry injection

YUE Dong¹, WANG Jianxin^{1,2}, WEN Liangying^{1*}, LIU Bo¹, YANG Yangjun²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Sichuan Provincial Key Laboratory of High-Value Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Pangang Group Panzhihua Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: A thermal simulation test system was established for the purpose of investigating the actual return slurry conditions in a fluidized chlorination furnace for hot carbonized slag containing titanium carbide. The limit of liquid phase entering the fluidized bed layer of carbonized slag, the correlation between the actual amount of liquid phase entering the bed layer after superheated evaporation and the amount of liquid added were studied. In depth analysis was conducted on the aggregation and dispersion behavior of carbonized slag particles in the fluidized bed with liquid phase intervention, as well as the changes in fluidization quality indicators. The results indicate that when liquid phase is introduced into a carbonized slag fluidized bed with relatively stable pressure pulsations, the liquid bridges solid particles, causing them to agglomerate and leading to a sharp increase in bed pressure drop. In instances

收稿日期: 2026-03-10; 修回日期: 2026-04-01; 接受日期: 2026-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(51974046); 四川省中央高校重大科技成果转化项目(2022ZHCG0123)。

作者简介: 岳东, 1998 年出生, 男, 重庆忠县人, 博士研究生, 长期从事含钛渣提钛方面基础研究工作, E-mail: cqyue133@163.com; *通信作者: 温良英, 1966 年出生, 女, 重庆合川人, 博士, 教授, 长期从事冶金固废资源利用, 多相表界面反应与传递方面的基础研究工作, E-mail: cquwen@cqu.edu.cn。

where the quantity of liquid phase introduced into the carbonized slag fluidized bed is comparatively minor (with a liquid-to-solid ratio of less than 0.005), the agglomerated particles can undergo disaggregation and dispersion as a consequence of the mixing and shearing action of the fluidizing gas and the liquid absorption by the solid phase. This process serves to restore the bed pressure drop to the gas-solid fluidization state, obviating the necessity for liquid phase introduction. Conversely, as the liquid-solid ratio increases to between 0.03 and 0.10, the fluidization quality index remains relatively stable, whilst the standard deviation of bed pressure drop pulsations decreases significantly, indicating enhanced fluidization quality stability in the carbonized slag bed. In conjunction with online thermogravimetric tracking, it was ascertained that under the test conditions of this study, the amount of liquid entering the carbonized slag fluidized bed exhibits a satisfactory linear correlation with the amount of liquid added.

Key words: hot carbonized slag; slurry injection; solid-phase aggregation and disaggregation; liquid-phase evaporation; fluidization quality

0 引言

TiO₂ 含量为 20% ~ 25% 的高炉渣还原碳化后形成含 TiC 约 13% ~ 15% 的碳化渣, 是一种典型的钛品位低而钙镁含量高的钛原料, 实施低温选择性氯化制备 TiCl₄ 被视为一种具备工业化应用前景的技术重点攻关^[1-5]。流化床作为一种可提高反应物之间传热、传质效率的反应器, 在石油化工、生物制药、矿物冶炼、催化等行业应用广泛。在流态化氯化炉内, 碳化钛渣中 TiC 的氯化反应放热使低温氯化炉内过剩热达 32% 左右, 在实际工艺过程中通过返 TiCl₄ 浆液过热蒸发进行取热, 构成添加湿组分的气固流态化模式^[6-9]。

在液相喷入炽热的气固流态化床中, 气-固-液三相共存体系的复杂状态和液相过热蒸发过程对流化床层中颗粒的传热传质能力和流化行为具有显著影响。BOYCE^[10] 从建模的角度综述了具有液相桥接的气固流化床中液体传输和流体动力学变化的试验和建模技术, 发现当气固流化床中喷入少量液体时会发生湿流化, 固体颗粒之间形成液相桥, 这些液相桥接会产生复杂的颗粒间力, 使固相颗粒粘结、团聚, 严重时可能导致失流。液相桥和液相蒸发决定了桥接的程度, 从而影响湿流化床稳定性、传热传质、工艺性能, KHANI 等^[11] 以喷雾雾化为重点介绍了从颗粒和液滴尺度 (微观) 到总固体内部循环水平 (宏观尺度) 表征这些现象, 研究发现尽管热稳定性是最大化收率和选择性的一个标准, 但雾化液体会引入大量的非均匀性, 这种非均匀性会在整个反应器中传播, 从而影响性能。HUANG 等^[12] 基于床层压降、聚集团块率等方面研究发现, 喷入液体在炽热气固流化床中颗粒流化行为受固体桥力和液体桥力的共同影响。随着喷入液体量增加, 颗粒流化经历固桥力控制的聚式流态化、液桥力控制的聚式流态化、逐渐失流和快速失流四个区域。SHI 等^[13]

研究了液相喷入对工业烯烃团聚行为的影响, 发现流化床内颗粒团聚可分为三阶段: 不加入液相时, 固桥力在团聚过程中占主导地位; 随液相量增加, 床层温度降低, 固桥力减弱, 而随着加液速率提高, 湿团聚体的数量会增加, 但湿团聚体在流体阻力和气泡膨胀力下又会重新破碎为颗粒, 当湿团聚体的破碎与形成正好达到平衡时, 流化床内很少出现死区, 可以达到较好的流化状态; 当加液速率进一步提高, 平衡打破会出现大量湿团聚体, 形成“局部死区”, 流化质量下降。MOHAGHEGHI^[14] 采用电容法测量喷入流化床的液相在颗粒相的分布, 发现流化床流体力学对喷入液体与床层固体的接触有很大的影响。通过调整局部床层流体动力学或将喷入喷嘴定位在床层的适当区域, 可以优化喷入液体与床层固体之间的接触, 最大限度地减少结块的形成。GENG 等^[15] 基于移动热电偶阵列测量方法研究了喷入液体流量和表面风速对注液鼓泡床温度分布、气泡行为和压力波动的影响, 发现喷入流化床的液体对颗粒的传热传质能力和流化行为有很大的影响。在液相喷入附近区域由于过热蒸发存在明显的低温区, 注液区面积随喷入液流量的增大而增大, 随表面风速的增大而缩小。KOLKMAN 等^[16] 采用热成像、粒子图像测速仪和数字图像分析相结合的方法对有无液相喷入的平面几何气体流化床的热效应和流动动力学行为进行研究, 得出在没有对流混合的情况下, 扩散对热平衡的影响有限, 床层的热行为与喷入液体类型关系不大, 而与喷入液体蒸发引起的冷却能力和操作方式有很大关系。

综上所述, 液相喷入气固流化床内不可避免地影响着固相颗粒间的相互作用, 随着掺入床层内的液相量增加会引起固相颗粒粘结、团聚, 影响流态化质量甚至失流。在热态流化床内, 喷入液相在床层内过热蒸发会更强烈地影响局部床层的温度、流态化状态以及工艺性能。针对碳化钛渣低温沸腾氯

化工艺进程中采取喷 TiCl_4 浆液取热时存在床层中滞流的浆液过多引起物料粘结的问题,通过模拟浆液喷入流化状态相对稳定碳化渣床层的系列试验,剖析碳化渣颗粒的聚散行为和床层流化质量指标变化规律,确定了气-固-液三相共存的复杂体系流态化质量较好时合理的液固质量比,以及研究的工艺条件下进入碳化渣流化床层的液相量与喷入液相量的关联关系,为防止氯化炉粘结失流的产业化调控技术提供重要的参考依据和指导。

1 研究方法

以模拟试验方法分析了包括温度、流化气速、料层高度(碳化渣床层的高径比)和浆液固含量对炉内气固流化质量的影响。

1.1 试验装置

以某厂实际沸腾氯化炉内返喷浆液的实际为原型,设计搭建了模拟喷浆液的热态流态化可视称重试验系统,如图 1 所示。

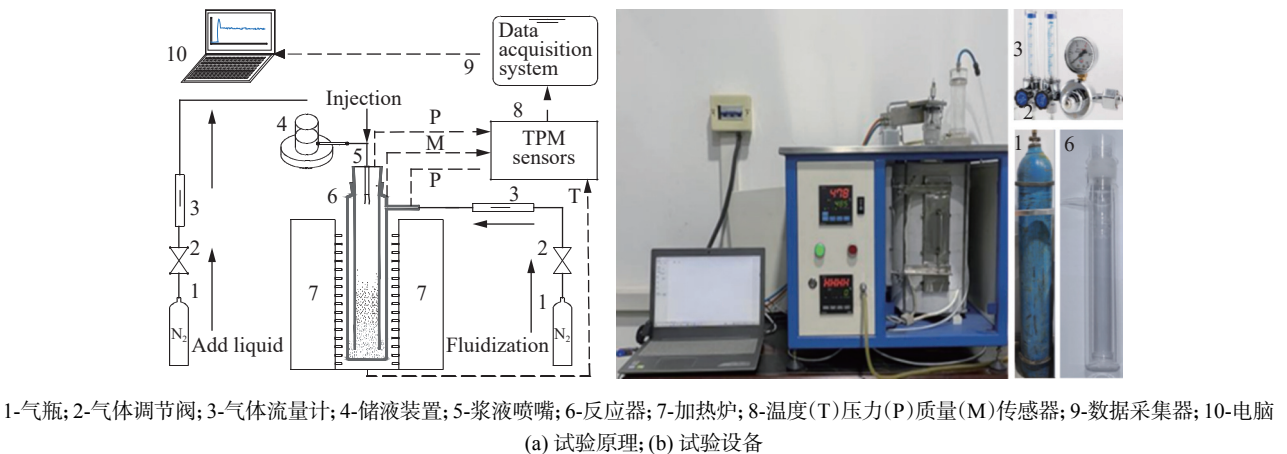


图 1 可视化试验原理和试验设备
Fig. 1 Schematic diagram and actual device diagram of visual experiment

图 1(a)(b)分别是可视化试验原理和试验设备。在试验过程中,流态化气体采用氮气瓶 1 提供,通过气体调节阀 2 调节控制,由体积流量计 3 读取进入反应器 6 中的氮气量;采用通氮气施压的方式将储液装置 4 中的浆液送入波纹管经浆液喷嘴 5 喷入反应器 6 中。加热炉 7 的工作温度范围为常温至 1 000 ℃,加热升温速率 $\leq 15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,程序控温精度 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$;质量传感器量程为 0~1.2 kg,压力传感器量程为 0~100 kPa。在试验过程中,采用与传感器 8、数据采集器 9 及置入电脑 10 中的数据采集软件自动调控试验温度和实时采集记录压力的热重变化。反应器 6 由高温石英玻璃套管构成,保证耐高温的同时兼具流化状态可视化的作用,图像采集主要利用外置像机摄取。需要特别说明的是,此高温石英玻璃套管的内管底部镂空,从外套管口插取,内

外管口采用磨合密封,与重量传感器挂扣联结,可实时监测试验过程中的重量变化。在试验过程中,流化气体从反应器 6 的外套管上的气体入口进入内外管间环形缝通道向下流动至底部,转向进入反应器内管的固相颗粒床层进行气固流态化,热状态下可预加热流化气体。

1.2 试验原料及相关参数确定

1.2.1 试验原料

针对某厂沸腾氯化炉内返喷 TiCl_4 泥浆的实际情况,选择的模拟试验原材料如表 1 所示。在模拟试验过程中,用氮气代替现场实际中的氯气,滑石粉水浆代替现场实际过程中的 TiCl_4 泥浆,固相颗粒直接选取实际过程中的全粒级碳化渣,其平均粒度 D_{50} 为 $61.4\text{ }\mu\text{m}$,表观密度为 $3\text{ }090\text{ kg}/\text{m}^3$ 。

表 1 现场实际与模拟试验原材料对比

Table 1 Comparison of raw materials between field experiment and simulation experiment

Research subject	Solid phase particles	Fluidized gas	Slurry
On site fluidized chlorination furnace	Titanium carbonized slag	Cl_2	Slurry of containing TiCl_4
Visual weighing test furnace	Titanium carbonized slag	N_2	Talc powder slurry

1.2.2 流化床层温度

反应器床内温度通过调控加热炉的温度来实

现,实际床层温度通常低于加热炉的设定温度,为保证沸腾流态化床层中颗粒相对准确地达到预设的试

验研究温度,对相应工况条件下的温度进行了校核。

根据模拟试验颗粒床层需要的温度分别为 480、510、540、570 ℃ 进行温度调控校核,反应器颗粒床层内温度由从反应器顶部插入固相颗粒中的热电偶检测获取,同步记录加热炉调控的目标温度(控温精度为 ± 1 ℃)。当从反应器顶部插入碳化渣固相颗粒床层中的热电偶温度示值达到预设的目标温度时开始保温,依次循环操作确定各预设目标温度的加热炉自动调控匹配的温度,以保证模拟试验过程中流化床层的温度。

1.2.3 流化气体速度

在流态化反应器中,碳化渣固相颗粒在流化气体的作用下呈现出类似沸腾的状态,这种状态的固体颗粒悬浮在流化气体中具有动态流体化的特征。为充分考虑反应器内气固流化系统特性的一致性和流动过程的相似性,模拟试验的流化气体参数以实际沸腾氯化过程中氯气的表观速度为参考,采用修正弗鲁德准数相等的原则计算确定^[17-18],如式(1)(2)所示。

$$Fr'_{\text{原型}} = Fr'_{\text{模型}}, \quad (1)$$

$$Fr' = \frac{u_f^2}{gd_s} \cdot \frac{\rho_f}{\rho_s - \rho_f} \quad (2)$$

式(1)(2)中, Fr' 为修正弗鲁德准数, u_f 为反应器内的气体表观速度, m/s; ρ_f 为气体相密度, kg/m³; ρ_s 为固体颗粒相密度, kg/m³; d_s 为颗粒直径, m; g 为重力加速度, $g=9.81$ m/s²。流化气体的表观速度对比见表 2。

表 2 流化气体表观速度对照

Table 2 Comparison table of apparent velocity of fluidizing gas

Fluidized gas	Apparent velocity/(m·s ⁻¹)				
	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
Cl ₂	0.12	0.16	0.18	0.20	0.24
N ₂	0.19	0.25	0.28	0.32	0.38

1.2.4 返喷浆液及固含量

某厂沸腾氯化炉内返喷泥浆中 TiCl₄ 液相沸点为 136.4 ℃,不溶于常温 TiCl₄ 液相的固相悬浊物含量为 0.15 ~ 0.30 g/mL。利用返喷泥浆进入温度为 480 ~ 570 ℃ 的炉内进行过热蒸发达到取热的目的,实际过程中喷入浆液的液固相不存在化学性质的变化。为此,在热态试验研究过程中,选取无腐蚀、易获取的去离子水替代工业 TiCl₄ 液相,有效规避 TiCl₄ 的毒性与腐蚀性带来的安全风险;固相选取化学性质稳定、不溶于水的滑石粉,配制成分固相悬浊物含量相当的滑石粉水浆代替工业 TiCl₄ 泥浆进行

热态模拟试验。试验模拟与工业实际两体系的核心物理过程均为含不溶性固相的浆液,在高温环境下通过液相相变潜热实现炉内取热,可有效模拟液滴蒸发速率、固相颗粒聚散的定性规律及碳化渣床层流化状态的扰动趋势,满足实验室对该过程宏观机制与定性规律的研究需求。

在试验研究过程中,首先在无过热蒸发的常温条件下,研究碳化渣床层流态化状态稳定的适宜液体含量,即床层持液量,用床层液固质量比(m_l/m_s)表示;然后,考虑碳化渣床层目标温度分别在 480、510、540、570 ℃ 的热态稳定条件下,达到相当床层液固质量比的适宜加液量。试验中不同液固质量比通过固定碳化渣颗粒料质量,逐渐增加液相质量的方式实现。

1.3 流态化质量评价指标

流态化床层压降是衡量碳化渣床层流化质量好坏的重要指标。试验以加液前和加液后的流化指数 F 与压力脉动标准偏差 σ_p 作为流化质量的评价指标^[19-21],表示为式(3)~(5)。

$$F = \frac{\Delta \bar{p}}{f \bar{p}} \times 10^4 \quad (3)$$

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N (p_n - \bar{p})^2} \quad (4)$$

$$\bar{p} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N p_n \quad (5)$$

式中, F 为流化指数; $\Delta \bar{p}$ 为测压点与大气之间压降脉动平均值, Pa; f 为压降波动的频率; $\bar{p}$ 为压力脉动平均值, Pa; σ_p 为压力脉动标准偏差, Pa; N 为采样点的数量; p_n 为压力脉动时间序列。

由式(3)和式(4)可知,流化指数 F 越小,即压降脉动平均值越小,压降脉动频率越高,流化质量越好;压力脉动标准偏差越大,流化床层波动幅度愈大,均匀性愈差,反之,均匀稳定性越好。因此,较小的流化指数与压力脉动标准偏差表征较优的流化质量。

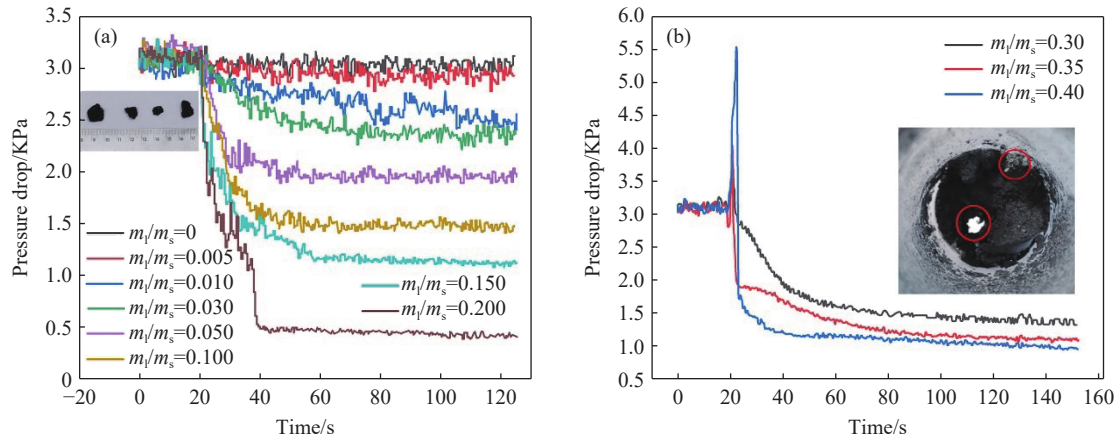
2 结果与讨论

2.1 液相介入下碳化渣流化床层的压力变化特征

床层压力脉动是反映床层流化状态的重要特征参数。以模拟试验中碳化渣床层高径比为 1:1、表观流化气速 0.19 m/s(与实际氯化炉表观气速 0.12 m/s 相当,见表 2)为例,在气固流态化相对稳定的碳化渣床层内喷入不同量的液相(用液固质量比

m_l/m_s 表示)情况下,以每秒钟2次的频率采集流态化床层的压力脉动曲线。图2中(a)(b)分别是碳化

渣流化床层 m_l/m_s 分别为 0.00 ~ 0.20 和 0.30 ~ 0.40 的典型压力脉动曲线。



(a) $m_l/m_s=0.00\sim0.20$; (b) $m_l/m_s=0.30\sim0.40$

图2 碳化渣流化床层压力脉动曲线

Fig. 2 Pressure fluctuation curves of carbonized slag fluidized bed

由图2可见,加液前,即 m_l/m_s 为 0 的碳化渣流化床层压力脉动相对平稳,喷入液相后由于液固质量比不同压力脉动曲线呈现出不同的特征。由图2(a)可见,当进入床层的液相量较少,如液固质量比 m_l/m_s 为 0.005 时,液相会被碳化渣吸收或分散在气固流化床层中,对床层压力脉动分布特征及流态化状态无明显影响;液固质量比 m_l/m_s 在 0.01 ~ 0.03 时,由于碳化渣流化床层颗粒间液相黏连的影响,床层压降逐渐下降后趋于平稳;而当液固质量比 m_l/m_s 在 0.05 ~ 0.20 时,碳化渣流化床层的压降值均是迅速降低后趋于平稳,随着液固质量比增加,达到平稳后压力脉动越小。采样分析发现,碳化渣吸收加入液相后部分颗粒粘结团聚长大并建立了新的稳定流化床层,其阻力降低,相应的压降值降低。由图2(b)可见,液固质量比进一步增加达到 0.30 时,碳

化渣流化床层的压降值则出现先升后降的特性,尤其是当液固质量比达到 0.40 时,碳化渣流化床层的压降值出现先骤升而后骤降的剧烈波动,然后脉动逐渐趋于平稳。采样分析发现,加液引起床层压降骤升是由于进入床层的液相使床层中的固相颗粒结块或成浆糊状,致使气相瞬间受阻引起床层压降骤升,直至击穿后形成短路通道(图2(b)中两个红色圈所在区域)后又表现出压降值骤降,且脉动趋于稳定。

2.2 流态化床层中碳化渣固相颗粒聚散行为

基于上述模拟试验过程中碳化渣流化床层的压力变化特征,结合取样分析结果发现,随着在气固稳定流化的碳化渣床层(液固质量比 m_l/m_s 为 0)中喷入的液相量增加,流态化床层中碳化渣固相颗粒存在团聚-解离分散-再团聚结块和过量的浆液形成浆糊状的行为演化过程,如图3所示。

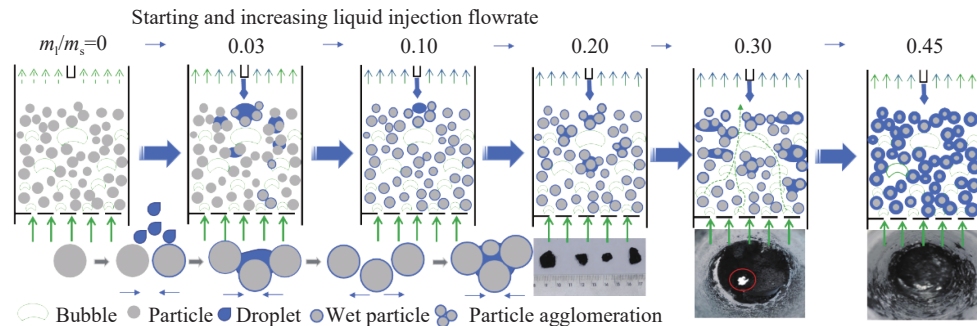


图3 液相喷入气固流化床中固相颗粒聚散过程解析示意

Fig. 3 Schematic diagram of solid particles aggregation and dispersion process in a gas-solid fluidized bed with liquid phase injection

碳化渣颗粒具有较强的亲水性,液相介入后快速在碳化渣颗粒表面铺展,形成均匀的润湿层,相邻

颗粒接触时润湿层相互融合,在颗粒间隙形成“液桥”,液桥的表面张力产生向心的粘附力,即液桥力

是颗粒团聚的核心驱动力,如图3中液固质量比 m_l/m_s 为 0 ~ 0.03 所示。当床层中至少两个以上带液相的湿颗粒表面接触碰撞,形成暂时的粘连团聚,导致床层压降出现偏离无液相气固流化状态的波动(图2(a))。在液相介入初期,碳化渣床层的液相含量相对较少,液滴与颗粒表面接触浸润吸收并扩散,同时,液桥力相对微弱,在液相蒸发(如床层颗粒炽热高温或工业实际有接触表面反应析气)消失或气固流态化的剪切掺混的曳力作用下,均有使粘连团聚的颗粒解离分散,又重新形成稳定的流态化状态趋势,如图3中液固质量比 m_l/m_s 为 0.03 ~ 0.10 所示。当喷入的液相量进一步增加,滞留在碳化渣颗粒表面的液相增多增厚,接触碰撞中使相邻颗粒的液桥相互合并,液桥力增强,颗粒开始相互粘附,又重新粘连团聚粗化结块(如图3中液固质量比 m_l/m_s 为 0.20 ~ 0.30)或形成浆糊状(见图3中液固质量比 m_l/m_s 为 0.45),在模拟试验过程中表现为气流瞬间受阻引起床层压降骤升直至击穿后形成短路通道(图2(b))。可见,液相介入下,碳化渣颗粒聚散行为的本质是液桥力 F_{lb} 主导的团聚推动力与流化气体曳力 F_d 主导的分散推动力的竞争平衡,可以采用无量纲团聚指数 K_{agg} 作为核心聚散判据,计算关系式可表示为式(6)~(8)。

碳化渣颗粒接触的静态液桥力为 F_{lb} [22] 为:

$$F_{lb} = 2\pi\gamma r_p \cos\theta f(\alpha)\phi_p \quad (6)$$

流化气体曳力 F_d [23] 为:

$$\left. \begin{aligned} F_d &= \frac{\pi}{8} C_d \rho_g \varepsilon_g^{-1.65} \phi_p u_r d_p^2 \\ C_d &= \frac{24}{Re_p} (1 + 0.15 Re_p^{0.687}) \\ Re_p &= \frac{\rho_g \varepsilon_g u_r d_p}{\mu_g} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$K_{agg} = F_{ld}/F_d \quad (8)$$

式(6)(7)中, γ 为液相的表面张力, N/m; r_p 为碳化渣颗粒半径, m; d_p 为碳化渣颗粒直径, m; θ 为固液接触角, °; $f(\alpha)$ 为液桥体积修正系数, $\alpha = V_l/r_p^3$, 其中 V_l 为单个液桥的体积, m^3 , 表征液桥的饱满程度; 液桥体积较小时, $f(\alpha) \approx 1.0$; 液桥体积适中时, $f(\alpha) = 1.0 + 0.5\alpha$; 液桥体积较大时, $f(\alpha) = 1.5$; ϕ_p 为颗粒的形状修正系数, 球形颗粒的 $\phi_p = 1.0$, 可作为对比基准, 对于不规则多孔碳化渣, 可取 1.2 ~ 1.5; C_d 为无量纲曳力系数; ρ_g 为流化气体的密度, kg/m^3 ; ε_g 为气相在床层中所占体积分数, 液相介入后随聚散状态变化, 取值范围为 0.35 ~ 0.60; u_r 为气固相对速度, m/s; μ_g 为流化气体的动力粘度, Pa·s; Re_p 为颗粒雷诺数。

由式(8)可知, 当团聚指数 $K_{agg}=1$ 时, 颗粒处于聚散作用力相对平衡状态, 床层流化趋于均匀; 当 $K_{agg}<1$ 时, 分散推动力大于团聚推动力, 颗粒以分散为主, 床层流化稳定。若流化气速过高, 则会出现颗粒夹带; 当 $K_{agg}>1$ 时, 团聚推动力大于分散推动力, 颗粒以团聚为主。 K_{agg} 数值越大, 团聚趋势越显著, 床层易出现沟流、死区、流化质量差等问题, 如由于过量的浆液介入引起团聚结块或浆糊状, 表现出气流瞬间受阻引起床层压降骤升直至击穿后形成短路通道(沟流, 如图2(b)所示)。结合上述模拟试验工况, 理想聚散平衡区间为 $0.5 \leq K_{agg} \leq 1$, 此时碳化渣流化床层中液固质量比 m_l/m_s 为 0.03 ~ 0.10, 无明显团聚, 床层流化稳定均匀。可见, 在工程实践中, 需结合实际工况优先控制碳化渣床层中液相的含量与流化气速这两个核心可调控因素, 辅助以颗粒预处理与工艺优化, 有效解决液相介入引发的聚散异常问题, 为碳化渣流化床的工业化应用提供保障。

2.3 液相介入下碳化渣床层的流态化质量指标变化规律

针对碳化渣流化床层的液固质量比 m_l/m_s 为 0 ~ 0.20 区间计算喷液后压力脉动相对稳定状态的流化指数与压力脉动标准偏差, 并绘制曲线, 如图4所示。

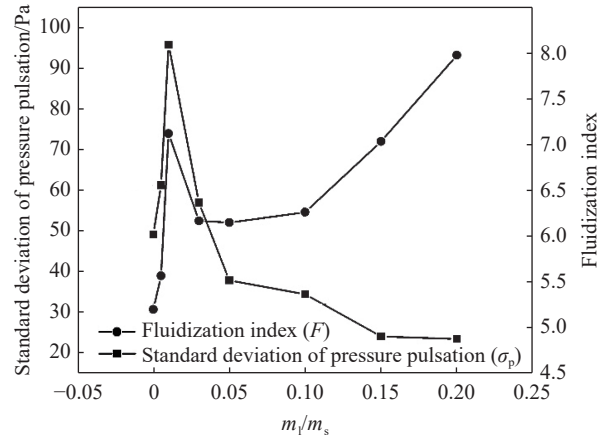


图4 压力脉动标准偏差和流化指数与液固质量比的关系曲线

Fig. 4 The relationship curves of pressure fluctuation standard deviation, fluidization index and liquid-solid ratio

由图4可见, 加液前碳化渣床层的流化指数和压力脉动标准偏差均较小, 具有较好的流态化质量。随着液相的加入, 流化指数和压力脉动标准偏差均出现先增加后降低的明显波动, 当液固质量比为 0.03 ~ 0.10 时, 流化指数相对平稳, 床层压降脉动标准偏差明显降低, 此阶段碳化渣流化质量较好的结果表明: 少量液相喷入使原本稳定的气固流化状态出现明显

波动,流化床层的压力脉动标准偏差和流化指数增加,随着喷入的液相量增加又降低;当液固质量比达到0.05~0.10时,床层压力脉动标准偏差和流化指数几乎与喷入液相前相当,具有较好的流态化质量。进一步地对照图2(a)中对应曲线可见,脉动规律相当而压降增加是因为吸附了液相的颗粒黏性阻力增加所致。当液固质量比达到0.10后再继续增加,流化指数明显增加而压力脉动标准偏差则明显下降。结合图2(b)中液固质量比再继续增加的数据和试样采集结果表明:喷入的液相增加导致颗粒过湿或液相包裹存在重新团聚或黏连,直到结块或成浆糊状被流化气流击穿后形成短路沟流,与图3所示的聚散行为解析一致。综上,基于流化质量良好的碳化渣床层的适宜液固质量比范围为0.03~0.10,最大液固质量比不超过0.20。

2.4 不同温度下液相过热蒸发的变化特征

在炽热的碳化渣床层中,喷入的去离子水液相存在过热蒸发,实际只有未蒸发的部分液相进入碳化渣床层。利用测试系统(如图1所示)配置的重量传感器,获得模拟试验温度分别为480、510、540、570℃条件下,实际进入碳化渣床层中去离子水液相的质量 y 与加液量 x 的变化关联。如图5所示,在试验温度范围内,实际进入碳化渣床层的液相量与加液量呈现出较好的线性相关性, $y=0.87x-1.17$,相关系数 R^2 为0.956,表明在模拟的工艺温度范围内,进入炽热流化床中的液相量随喷入液相量增加而线性增加,线性递增的斜率为0.87。在热态模拟试验过程中,以此关联关系控制床层液固质量比在0.03~0.10的范围,可以持续保证稳定的流化状态和良好的流态化质量。

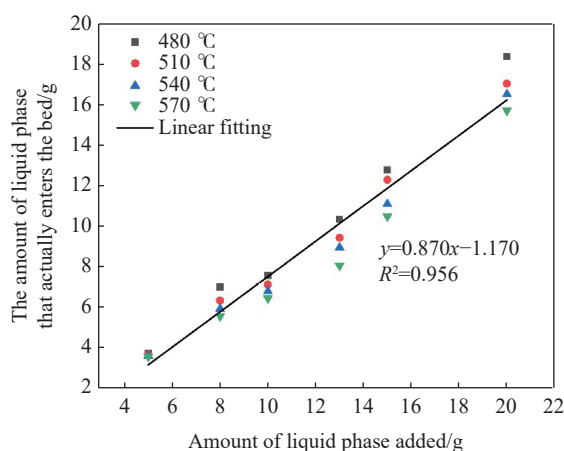


图5 实际进入床层液相量与加液量的变化关系

Fig. 5 The relationship between the actual amount of liquid entering the bed and the amount of liquid added

3 结论和建议

基于沸腾氯化炉内返泥浆过程特点,在实验室内建立模拟试验系统,以氮气代替氯气,以水和滑石粉悬浮液代替 TiCl_4 泥浆,通过模拟试验研究了液相进入碳化渣流化床层的限量、过热蒸发后实际进入床层的液相量与加液量的关联,并对液相喷入气固流化床中固相颗粒聚散行为进行了解析,得出以下结论和建议:

1) 液相喷入引起颗粒吸湿接触碰撞粘连团聚,会导致床层压降出现偏离无液相气固流化状态的波动,液相量较少或因气固流态化的剪切掺混、表面液相量减少均有使粘连团聚的颗粒解离分散,又重新形成稳定的流态化状态。超过限量后滞留在碳化渣颗粒表面的液相增多增厚,接触碰撞中又重新粘连团聚粗化结块或形成浆糊状,在实际过程中表现为气流瞬间受阻引起床层压降骤升,直至击穿后形成短路通道。

2) 基于表征流态化质量的压力脉动标准偏差和流化指数的碳化渣流化床层适宜的液固质量比为0.03~0.10,最大持液限量下的液固质量比不超过0.20。

3) 在碳化渣流化床层温度为480~570℃范围内,喷入浆液在反应器内存在明显的过热蒸发,进入碳化渣流化床层的液相量 y 与加入的液相量 x 呈现出较好的线性相关性, $y=0.87x-1.17$,相关系数 R^2 为0.956。

4) 试验模拟与工业实际两体系的核心物理过程相似,可有效模拟液滴蒸发速率、固相颗粒聚散的定性规律及碳化渣床层流化状态的扰动趋势,满足实验室对该过程宏观机制与定性规律的研究需求。同时,存在液相 TiCl_4 与去离子水的表面张力、黏度等物性差异,以及滑石粉与工业悬浊物的密度、形貌差异,导致无法实现严格定量相似。因此,模拟试验得到的蒸发速率、团聚指数等定量参数具有工业参考价值,但不可直接外推至工业体系,需结合实际优先调控影响碳化渣颗粒聚散的核心因素,为碳化渣流化床的工业化应用提供保障。

致谢

特此感谢钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟、攀枝花钢铁研究院有限公司和参与本项目试验研究人员的的大力支持和帮助。

参考文献

- [1] WANG D S, LÜ X M, HOUY Q. Postmortem analysis of MgO-C bricks used in smelting furnace for fabricating TiC-bearing slag[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 31: 1171-1183.
- [2] YUE D, WEN L Y, CHEN R, *et al.* Thermodynamic analysis of the effect of oxygenation on the low-temperature chlorination selectivity of carbonized slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(5): 1-8.
(岳东, 温良英, 陈荣, 等. 加氧对碳化渣低温氯化选择性影响的热力学分析[J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(5): 1-8.)
- [3] LU P. Progress and prospect of industrialization of comprehensive utilization of Pangang blast furnace slag(high titanium content)[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(3): 33-38.
(陆平. 攀钢高炉渣综合利用产业化研究进展及前景分析[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(3): 33-38.)
- [4] CAO J, ZHANG J F, LIN D S, *et al.* Research progress and prospect of resource utilization of titanium-bearing blast furnace slag[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2025, 16(3): 323-336.
(曹健, 张俊峰, 林大帅, 等. 含钛高炉渣资源化利用研究进展及展望[J]. 有色金属科学与工程, 2025, 16(3): 323-336.)
- [5] YANG Y, LIANG J L, LI H, *et al.* Resource recycling progress of Panzhihua titanium bearing blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(2): 12-15.
(杨宇, 梁精龙, 李慧, 等. 攀钢含钛高炉渣资源化再利用进展[J]. 矿产综合利用, 2018(2): 12-15.)
- [6] HAN X. Simulation study on the effect of added wet components on gas-solid fluidization[D]. Chongqing, Chongqing University, 2019.
(韩旭. 添加湿组分对气固流化状态影响的模拟研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.)
- [7] LIU B. Simulation experimental study on the slurry return behavior in a low-temperature chlorinated fluidized bed[D]. Chongqing: Chongqing University, 2023.
(刘波. 低温氯化流化床返泥浆液行为的模拟实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2023.)
- [8] ZHAO Y, WEN L Y, LIU B, *et al.* Interfacial behavior and dechlorination reaction of water droplet impact on a heated extracted titanium tailing surface[J]. ACS Omega, 2023, 8(22): 19433-19442.
- [9] ZHAO Y, WEN L Y, LIU B, *et al.* Effect of liquid addition on gas-solid fluidization[J]. Chemical Engineering & Technology, 2021, 44(9): 1596-1603.
- [10] BOYCE C M. Gas-solid fluidization with liquid bridging: A review from a modeling perspective[J]. Powder Technology, 2018, 336: 12-29.
- [11] KHANI Z, PATIENCE G S. Liquid atomization into gas-solid fluidized beds—A review spanning the micro- to macro-scale[J]. Powder Technology, 2024, 434: 119242.
- [12] HUANG Z L, SUN J Y, FAN X Q, *et al.* Particle fluidization characteristics and transition in a hot gas-solid fluidized bed with liquid injection[J]. Powder Technology, 2022, 408: 117755.
- [13] SHI Q, LI S S, TIAN S H, *et al.* Investigating agglomeration behaviors in high temperature gas-solid fluidized beds with liquid injection[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(15): 5482-5494.
- [14] MOHAGHEGHI M, HAMIDI M, BERRUTI F, *et al.* Study of the effect of local hydrodynamics on liquid distribution in a gas-solid fluidized bed using a capacitance method[J]. Fuel, 2013, 107: 236-245.
- [15] GENG P F, PAN S Y, ZAN H F, *et al.* Experimental investigation of temperature distribution and hydrodynamics characterization in a high-temperature gas-solid fluidized bed with sidewall liquid injection[J]. Fuel, 2022, 327: 125087.
- [16] KOLKMAN T, VAN SINT ANNALAND M, KUIPERS J A M. Whole-field imaging of temperature and hydrodynamics in a gas fluidized bed with liquid injection[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 168: 23-40.
- [17] WEN L Y, CHEN D F, DONG L Y, *et al.* Module research of non-isothermal problem in model experiment for converter combined blown[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2006, 12(1): 30-34.
(温良英, 陈登福, 董凌燕, 等. 复吹转炉模型实验中非等温问题的模化研究[J]. 燃烧科学与技术, 2006, 12(1): 30-34.)
- [18] LI S H, HUANG J T, ZHONG J L, *et al.* A water model study on mixing characteristics of gas-liquid two-phase flow in a Kaldo furnace[J]. Nonferrous Metals, 2024, 14(10): 92-100.
(李书鸿, 黄金堤, 钟劲龙, 等. 卡尔多炉内气液两相流混合特性水模型研究[J]. 有色金属工程, 2024, 14(10): 92-100.)

(下转第 83 页)

- [47] MOSAVATI N, SALLEY S O, NG K Y S. Characterization and electrochemical activities of nanostructured transition metal nitrides as cathode materials for lithium sulfur batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 340: 210-216.
- [48] QIN M L, WU H Y, CAO Z Q, *et al.* A novel method to synthesize vanadium nitride nanopowders by ammonia reduction from combustion precursors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772: 808-813.
- [49] ZHAO Z, LIU Y, CAO H, *et al.* Synthesis of VN nanopowders by thermal nitridation of the precursor and their characterization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464(1-2): 75-80.
- [50] HAN J L, ZHANG Y M, LIU T, *et al.* Preparation of vanadium nitride using a thermally processed precursor with coating structure[J]. Metals, 2017, 7(9): 360.
- [51] BO W B, ZHANG Y M, XUE N N, *et al.* Preparation of VN via core-shell precursor method under the intervention of dispersants [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(5): 1-8.
(薄文彬, 张一敏, 薛楠楠, 等. 核壳型钒碳包裹前驱体法制备氮化钒研究[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(5): 1-8.)
- [52] WEN A, CAI Z, ZHANG Y, *et al.* A novel method of preparing vanadium-based precursors and their enhancement mechanism in vanadium nitride preparation[J]. RSC Advances, 2022, 12(21): 13093-13102.
- [53] DUWEZ P, ODELL F. Phase relationships in the binary systems of nitrides and carbides of zirconium, columbium, titanium, and vanadium[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1950, 97(10): 299-304.
- [54] ROLDAN M A, LÓPEZ-FLORES V, ALCALA M D, *et al.* Mechanochemical synthesis of vanadium nitride[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(10): 2099-2107.
- [55] WU Y D, ZHANG G H, CHOU K C. Preparation of vanadium nitride by magnesiothermic reduction of V_2O_5 in nitrogen atmosphere[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(6): 3570-3579.
- [56] LIU H X, DENG C J, WANG X, *et al.* Low-temperature synthesis and properties of VN nanopowder via a combined molten salt nitridation and magnesium thermal reduction[J]. Ceramics International, 2019, 45(13): 16638-16644.
- [57] PARKIN I P, ELWIN G S. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium nitride and oxynitride films on glass from reaction of VCl_4 with NH_3 [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(12): 3120-3124.
- [58] LI H. The basic research of vanadium nitride coatings by chemical vapor deposition[D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2015.
(李辉. 化学气相沉积氮化钒涂层的基础研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2015.)

编辑 徐飞翔

(上接第 38 页)

- [19] WEN W G. Study on mathematical modelling of fluidized-bed without perforated plate and industrial application[J]. Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals, 1999, 9(1): 18-24.
(温旺光. 无筛板流化床数学模型研究及其工业应用[J]. 广东有色金属学报, 1999, 9(1): 18-24.)
- [20] ZHANG G S, DONG L, ZHOU E H, *et al.* Multi-scale pressure analysis and fluidization quality characterization of dry dense medium fluidized bed[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(4): 215-223.
(张赣苏, 董良, 周恩会, 等. 干法重介质流化床压力多尺度分析与流化质量表征[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(4): 215-223.)
- [21] BHOWMICK S, BAVEJA N A, SHRINGI C P, *et al.* Pressure fluctuations in a liquid-sprayed gas fluidized bed[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(32): 12631-12638.
- [22] LI Y J, QIU Y P, XU Y, *et al.* Approximate analytical formula and numerical evaluation of static liquid bridge force between two wet balls of different radii[J]. Chinese Journal of Computational Mechanics, 2023, 40(1): 86-92.
(李艳洁, 邱洋平, 徐泳, 等. 两异径湿球颗粒间静态液桥力的近似解析公式及数值评测[J]. 计算力学学报, 2023, 40(1): 86-92.)
- [23] WANG T, TANG T, GAO Q, *et al.* Experimental and numerical investigations on the particle behaviours in a bubbling fluidized bed with binary solids[J]. Powder Technology, 2020, 362: 436-449.

编辑 邓淑惠