

相关实验测试

考察不同种类的碳载体颗粒和 Nafion 溶液构成的悬浮液体系下的超声波分散效果。图 12 显示了超声波辐照系统，实验拟将直径为 12 mm 的 20 kHz 超声均质器插入容量为 100 ml 的烧杯中，振动核心插入烧杯的深度设定为 15 mm。在此条件下悬液深度为 36 毫米。本研究拟采用的超声波设备，具有 20、40 和 60W 三个超声波辐射的功率，当超声波照射到液体中时，大部分的超声波能量被转化为热能，因此超声波的能量可以用热能来定义，即溶液的温升，这被称为量热法。通常超声波功率越大，粒子分散的越细，所以研究拟固定辐射功率为 60W。

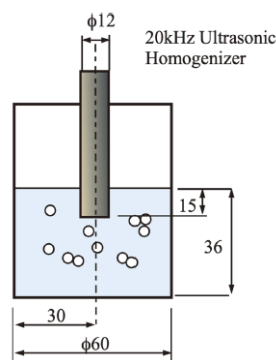


图 1 超声波照射实验设备

下一步，为测量超声辐照下烧杯中的空间平均剪切速率，用粒子跟踪测速仪 (PTV) 对悬浮粒子进行测量。同时配有一台最大流速误差为 $\pm 3\%$ 、分辨率为 800×800 像素且拍摄速度为 500 帧的高速摄像机。根据在观察到的最大速度，平均剪切率计算如下。

$$\dot{\gamma} = \frac{2 U_{\max}}{D}$$

这里， U_{\max} [ms^{-1}] 和 $D (=60 \text{ mm})$ 分别是最大速度和分散器的直径。超声波辐照后，10S 内的平均剪切速率为常数。为了确定颗粒间结合能 F_o ，悬浮液的剪切粘度通过使用应力控制流变仪 (拟采用 AntonPear, MCR301) 测量，可通过使用具有 50 mm 的颈部直径和 1° 的锥形板将剪切速率在 0.1 到 10000 s^{-1} 之间进行调节。

计算流程

近年来，为了精确把握和控制微粒的分散状态与悬浮液的流动特性，很多研究者使用离散元素法 (Distinct Element Method: DEM) 和平滑剖面法 (smoothed profile method: SPM) 等进行直接计算微粒行为的数值分析。这种计算方法需要逐次计算每一个微粒子的运动状态，导致这种方法计算量极其庞大，很难应用到实际过程中。

因此我们总结了一套耦合热质传递的二次凝集体和四次团聚体大小的统计学分散模型，这个分散模型是通过微粒子凝聚速度和被分散的平衡点，求出稳态瞬间单位空间中的平均凝聚体是由几个微粒子(一次粒子)形成的。本模型的特点在于不针对每个粒子的运动，而是规律性地使用代数式处理布朗运动和分散场能带来的粒子运动，所以计算负荷非常小。

关于微粒凝聚，可以分为微粒通过布朗运动实现相互接触的慢凝聚(布朗凝聚)和微粒通过剪切流动凝聚的快凝聚(剪切流动)剪切凝集的两种类型。Swift-Friedlander和Higashitani-Matsuno分别整理了描述这两种凝集的方程。Smoluchowski、Higashitani等、Sonntag等人也分别提出了基于簇内细粒子种群平衡的悬浮液中细颗粒分散的统计模型，以预测恒定剪切速率场中的团簇大小。在这前者的基础上，Usui通过剪切破坏凝聚体时的分散-凝聚平衡状态，构建了微粒凝聚体内的个数随时间变化的分布规律平衡模型(Usui模型)。此外，Hasegawa等人(17.18)提出了一种在均匀剪切流中估计团簇尺寸随时间变化分布的方法。Masuda等人(19-21)研究了非均匀剪切场中的团簇破裂模型。与DEM或SPM相比，这些模型具有计算量小但可以较为准确的描述微粒凝聚规律的优点。因此本研究拟基于上述模型的特点结合流变液体的微观与宏观动力学原理，详细解析分散器内部传质、传热、及反应动力学参数，而后建立剖面监测装置，将计算得到的模型数据与实际监测的比对，指引流变能量场参数的进一步优化，最终建立一套低计算量的超声波辐照分散的统计模型。在Usui的原始模型中是用如下方程来描述在简单的剪切流内团簇中的平均粒子 n [单位：个]的。

$\frac{dn}{dt} = \frac{4(\alpha_b + \alpha_i)k_b T N_0}{3\eta_0} - \frac{3\pi d_0^3 n}{4F_0 N_b} \left(\frac{n}{1-\varepsilon} - 1 \right) \eta \dot{\gamma}^2$	(1)
--	-----

这里等号右边第一项是布朗凝聚项，等号右边第二项是剪切凝聚项，各参数项分别是，时间 t [单位：s]，玻尔兹曼常数 k_b [单位：J·K⁻¹]，热力学温度 T [单位：K]，单位体积颗粒总数 N_0 [单位：m⁻³]，颗粒团簇数 N_b [单位：无量纲]，悬浮液粘度 η [单位：Pa·S]，分散介质粘度 η_0 [单位：Pa·S]， F_i 团聚物项作用力，固体体积分数 ϕ [单位：无量纲]，催化剂颗粒平均粒径 d_0 [单位：m]，剪切速率 $\dot{\gamma}$ [单位：S⁻¹]，团簇体中的空隙率 ε [单位：无量纲]，团簇内颗粒间链接键能 F [单位：J]，布朗凝集系数 α_b [单位：无量纲] α_i 团聚物凝集系数，以及剪切凝集系数 α_s [单位：无量纲]。Swift和Friedlander得到的布朗凝集系数和剪切凝集系数分别为0.6和0.58，但本研究认为这两个本征系数也是可达碳载体的性质相关，因此在研究中将重点关注这两个参数。

$a_i = \alpha F_i / (k_b T)$	(2)
------------------------------	-----

(α 初始时取 0)

$F_i = \frac{dV_{edl}}{dH}$	(2)
-----------------------------	-----

$V_{edl} = 32d_0\beta_m\beta_0\left(\frac{k_bT}{ze}\right)\tanh^2\left(\frac{\varphi_s\gamma e}{4k_bT}\right)\exp(-\tau H)$	(2)
---	-----

$\beta_m, 46; \beta_0, 8.85E-12; z, 1; e, 1.6*10^{(-19)}; \varphi_s, 0.03$

$\tau = \sqrt{\frac{2000e^2N_Acz^2}{\beta_m\beta_0kT}}$	(2)
---	-----

本研究为使悬浮液处于各项同性的稳定状态，将使用小实验尺度下的超声波分散法。但上述公式(1)没有超声破碎项。因此，在本研究中，从理论上的追加了超声破碎项，并将于今后将该模型的计算结果与实验结果进行对比验证。一般来说，频率在20 kHz或以上的声波称为超声波。当超声波照射到液体中时，溶液中出现宏观水平流动。除流动外，在溶液中还出现了由于空化现象而产生的微水平流动和冲击波。因此，当超声波辐射到液体中时，复杂的力被添加到细颗粒团中。添加到颗粒团的超声波功率部分用于粉碎团簇体。Usui认为：一次凝集体中的粒子通过恒定的粒子间键合能量连接在一起。在本研究中，我们假设每单位体积的超声波功率照射在每一个分散前的颗粒团上，并且假设每单位体积的超声波功率的一定比例被用于颗粒团的破碎。

$N_b = \frac{kd_0}{2d_c}$	(2)
---------------------------	-----

这里，系统的体积V[单位：m⁻³]，超声辐射功率P[单位：W]，用于团簇破碎的超声功率的比率C_u[单位：无量纲]，悬浮液中每单位体积的团簇直径d_c[单位：m]和单位体积内的总颗粒团簇数N_t[单位：m⁻³]。Usui从理论上计算出的粉碎每单位体积的颗粒团簇所需的总功率如下。

$d_c = \left\{ \frac{k}{(1-\varepsilon)} \right\}^{\frac{1}{3}} d_0$	(3)
--	-----

因此 超声波粉碎项可被整理为如下格式

$\varepsilon = \varepsilon_{\max} (1 - k^{-0.4})$	(4)
---	-----

Usui 同时认为 d_c 和 N_t 可以用如下方程计算。

$\varepsilon_{\max} = 1 - \frac{\phi}{\phi_{p,\max}}$	(5)
---	-----

$\eta_r = 1 + 2.5\lambda(\gamma)\phi$	(6)
---------------------------------------	-----

于是，超声波照射条件下每个颗粒团内平均粒子数随时间变化的方程描述如下

$\lambda(\gamma) = \frac{4(1 - \gamma^7)}{4(1 - \gamma^{10}) - 25\gamma^3(1 + \gamma^4) + 42\gamma^5}$	(7)
--	-----

这里引入一个凝集数 k 的概念，凝集体是一次粒子的集合，粒子间的孔隙被溶媒填充，因此存在着体积比例的概念，我们把 ε 定义成溶媒所填充的空间体积在整体体积中的占比。因此计算得出的凝聚体等效直径也可被写成如下形式。

$\gamma^3 = \frac{\phi}{f \{1 - (\phi^{1/3} / f)\}}$	(8)
--	-----

同时，根据实验结果总结出来的经验公式，凝集数 k 与孔隙直接的关系可以被如下方式定义：

$\phi_{p,\max} = \frac{f^3}{8}$	(9)
---------------------------------	-----

Usui 认为，在粒子径均一的条件下，一次凝集体的最大孔隙率的半经验计算公式如下

$\phi_a = \frac{\phi}{1 - \varepsilon}$	(10)
---	------

本研究中， $\phi_{p,\max}$ 则参考 Usui 所提出的经验参数，选定为 0.63。同时，Usui 也从几何学角度上提出描述催化剂团块被粉碎成团簇体数的方程如下：

$N_b = \frac{nd_0}{2d_c}$	(11)
---------------------------	------

因此综合上述信息，描述超声波粉碎细微颗粒团的分散方程可被整理为如下：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4(\alpha_b + \alpha_i)k_b T N_0}{3\eta_0} + \frac{4\alpha_s \phi n \dot{\gamma}}{\pi} - \frac{3\pi n d_0^3}{4F_0 N_b} \left(\frac{n}{1-\varepsilon} - 1 \right) \eta \dot{\gamma}^2 - C_u \frac{P}{V} \frac{\pi n d_0^3}{6F_0 N_b} \left(\frac{n}{1-\varepsilon} - 1 \right) \quad (12)$$

这里需要关注的物理量是颗粒间键合能 F_0 ，它可由剪切粘度的实验确定，具体方法则是根据式(1)用Usui的原始模型对悬浮液进行稳态测量。在确定了 F_0 以后，为实现快速的迭代计算，还需要确定用于分散的超声波功率的比值 C_u ，具体确定方法如下。

在稳定的超声功率条件下，团聚体的大小可看做一个确定的常数，因此团聚体颗粒分布图的峰高比平衡与团聚体的凝聚率有关。当团聚体直径在 $dn/dt=0$ 时取一定值时，用每个稳态团聚体的尺寸与方程组求出用于团聚体在平衡状态时的超声波功率比 C_u 。在本研究中，拟使用在 15 分钟的平均簇大小用于计算的 C_u 其中 $dn/dt=0$ 。因此，超声波辐射的大部分能量都用于流动诱导，并转化为热能。随着超声辐射功率的增加，烧杯中的回流增强。这会导致在悬浮液内流动的团簇体的频率增加。超声辐照引起的以悬浮液体流以碰撞射流的形式流到烧杯底部。碰撞结束后，悬浮体向半径方向下降，沿烧杯侧壁上升，返回超声探头。由于悬浮液的流路长度是烧杯直径和深度的两倍，悬浮液的速度主要取决于流速，团聚体的流动频率与超声辐照引起的剪切速率成正比，根据测试数据，可用最小二乘法确定 C_u 与剪切速率的函数，进而求出 C_u 的值。

关于粒子间键能，虽然也通过DLVO理论等进行预测，但实验测定方法更为简便。即通过获得相对于某剪切速度稳定状态 ($dn/dt=0$) 的悬浮粘度计算 F_0 。本研究认为 F_0 也是可达碳载体的性质相关，因此在研究中将重点关注这个参数。

二次凝集后，二次凝集体的空隙中包含溶媒，由此表观的固体体积分数上升。在逐步加入离聚物后，离聚物与可达碳催化剂相互吸附，形成更复杂的多孔团簇结构，黏度进一步增加，悬浮液状态逐渐接近胶体。上述模型可以预测可达碳催化剂达到分散平衡后的平均凝集体直径，同时分散项是悬浮液粘度的函数，一般悬浮液的粘度有表示相对于剪切速度降低的剪切现象的特微，因此可以通过凝练悬浮液粘度的计算模型来描述离聚物与可达碳催化剂相互吸附过程。Usui 在粘度预测中使用了 Happel 或 Simha 提出的三次吸附体单元计算模型。三次吸附体单元是指加入离聚物后，因离聚物与被一次凝集体产生吸附效应产生三次吸附体后，会有部分溶媒随三次吸附体的移动而被迫移动，这种吸附体-溶媒所组成的运动单元被成为三次吸附体单元，表面上考虑到粒子直径增加的情况。本研究采用如下所示为

Simha 的吸附单元模型。

$\eta_r = 1 + 2.5\lambda(\gamma)\phi$	(12)
---------------------------------------	------

这里 γ 是吸附单元比，是针对于二次吸附单元直径的粒子径的比值。同时 η_r 是相对粘度，是悬浮液粘度和分散剂粘度的比，也是固体体积分数 ϕ 的函数。同时，关系式中的 $\lambda(\gamma)$ 和 γ 有如下所示的关系。

$\lambda(\gamma) = \frac{4(1-\gamma^7)}{4(1-\gamma^{10}) - 25\gamma^3(1+\gamma^4) + 42\gamma^5}$	(13)
--	------

同时，吸附单元比 γ 是固体体积分数 ϕ 的函数，如下所示

$\gamma^3 = \frac{\phi}{f \{1 - (\phi^{1/3} / f)\}}$	(14)
--	------

此处 $\gamma=1$ 意味着固体体积分数达到最大填充率，关系式则简化为如下关系。

$\phi_{p,max} = \frac{f^3}{8}$	(15)
--------------------------------	------

f 可通过最大填充率 $\phi_{p,max}$ 求得。同时这些 Simha 粘度方程的计算前提是没有吸附单元的完全分散状态，为了计算包含吸附单元的悬浮液粘度，需要使用以下的等效固体体积分数 ϕ_a ， ϕ_a 的计算方式如下：

$\phi_a = \frac{\phi}{1 - \varepsilon}$	(16)
---	------

根据以上，通过求出吸附单元中所含的一次粒子的数 ε ，可以算出粘度 η 。根据前述 Usui 模型， ε 为 η 的函数，另一方面，如上所述，由于吸附单元的粘度发生变化，因此实际计算时首先假定适当的 ε ，从粘度模型求出粘度 η ，并根据该粘度计算出 ε ，然后进入迭代循环计算。

在三次吸附体模型的基础上求出四次团聚体的孔隙模型。参考 Smohuchowski I 关于微粒子团聚模型，提出了以下公式。

$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=j-1 \\ i+j=k}} b_{ij} n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} b_{ik} n_i n_k$	(17)
--	------

在这里, n_k [单位, m⁻³], 表示由 k 个一次凝集体构成的四次团聚体的数密度。这里我们假定由 k 个一次凝集体构成的四次团聚体为平衡状态。那么在这一平衡状态下, 至少存在有四种一次凝集体, 第一种由 i 个粒子构成, 第二种由 j 个粒子构成, 这两种一次凝集体团聚生成第三种由 k (其中 $i+j=k$) 个粒子构成团聚体, 这个过程为等号右边第一项所描述。但生成的由 k 个粒子构成的团聚体会随即与其他一次凝集体发生团聚, 生成第四种由 $k+i$ 个粒子构成的新四次团聚体, 这一过程为右边第二项所描述。系数 b_{ij} [单位, m³ · s⁻¹], 代表布朗凝聚系数和剪切凝聚系数, 如下分别表示。

$b_{ij} = \frac{2(\alpha_b + \alpha_i)kT}{3\eta_0} (r_i + r_j) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right)$	(18)
--	------

$b_{ik} = \frac{4\alpha_s \dot{\gamma}}{3} (r_i + r_j)^3$	(19)
---	------

这里 r_i [单位: m] 为凝聚体的半径。Hasegawa 等人参考 Usui 模型, 加入剪切破坏项, 制作了求出由 k 个一次凝集体构成的四次团聚体的数密度分布的统计学平衡模型。在这种情况下, 假定凝集体通过剪切在统计学上被简单的一分为二, 考虑到凝聚体粒子是奇数或是偶数, 建立了如下可以体现分散场能下可达碳自身特征 (F0) 对四次团聚体内空间分布影响程度的模型。

$\begin{aligned} \frac{dn_k}{dt} = & -\frac{3}{4} \frac{\pi \dot{\gamma}^2}{F_0 N_b} \frac{\eta d_0^3}{(k-1)} \left(\frac{k}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_k + \frac{3}{2} \frac{\pi \dot{\gamma}^2}{F_0 N_b} \frac{\eta d_0^3}{(2k-1)} \left(\frac{2k}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k} \\ & + \frac{3}{4} \frac{\pi \dot{\gamma}^2}{F_0 N_b} \frac{\eta d_0^3}{(2k-2)} \left(\frac{2k-1}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k-1} + \frac{3}{4} \frac{\pi \dot{\gamma}^2}{F_0 N_b} \frac{\eta d_0^3}{2k} \left(\frac{2k+1}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k+1} \end{aligned}$	(20)
--	------

胶体环境下, 四次团聚体的数密度随胶体流动所携带的新的团聚体数目而变化, 因此需要对上面的公式进行进一步提炼, 获得了对流作用下的数密度的分布平衡。当流动方向建立在笛卡尔坐标 $x-y$ 的二维坐标时, 如下所示。

$ \begin{aligned} \frac{\partial n_k}{\partial t} + u \frac{\partial n_k}{\partial x} + v \frac{\partial n_k}{\partial y} = & \frac{1}{2} \sum_{i+j=k}^{i=j-1} \frac{2(\alpha_b + \alpha_i)kT}{3\eta_0} (r_i + r_j) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) n_i n_j \\ & - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2(\alpha_b + \alpha_i)kT}{3\eta_0} (r_i + r_k) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_k} \right) n_i n_k \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=j-1} \frac{4\alpha_s \dot{\gamma}}{3} (r_i + r_j)^3 n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4\alpha_s \dot{\gamma}}{3} (r_i + r_k)^3 n_i n_k \\ & + \frac{3}{2} \frac{\pi \dot{\gamma}^2}{F_0 N_b} \frac{\eta d_0^3}{(2k-1)} \left(\frac{2k}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k} - \frac{3}{4} \frac{\pi \dot{\gamma}^2}{F_0 N_b} \frac{\eta d_0^3}{(k-1)} \left(\frac{k}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_k \\ & + \frac{3}{4} \frac{\pi \dot{\gamma}^2}{F_0 N_b} \frac{\eta d_0^3}{(2k-2)} \left(\frac{2k-1}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k-1} + \frac{3}{4} \frac{\pi \dot{\gamma}^2}{F_0 N_b} \frac{\eta d_0^3}{2k} \left(\frac{2k+1}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k+1} \end{aligned} $	(20)
--	------

这里 u [单位, m. s-1] 和 v [m • s-1] 分别是 x [m] 和 y [m] 方向的速度分量。另外，在 Masuda 模型中，求出该凝聚的公式的同时求出基于 Navier-Stokes 方程的运动公式。确定凝聚体的分布后，根据上述 Simha 公式求出粘度。将该粘度反映在运动方程式中，进行逐次迭代计算，最终求出稳态时的团聚体直径以及中间孔隙。