

前 言

能源、材料和制造技术对社会经济发展影响深远,而这三大技术中有相当大的部分可归属于化学与化工技术领域。当前,人类正面临着前所未有的资源、能源和环境危机的严峻挑战,从而对从事化学与化工的工作者提出了更高要求。围绕天然产物的高效利用与深加工、新物质的合成与制造、新材料及新能源开发利用、新型高效催化剂的研发等化学学科与化工技术的深入研究,化工清洁生产技术、节能降耗、节能减排的环境问题和安全工程亦已成为人们关注的焦点。

为了促进化学学科与化工技术的进步和学术交流,第四届全国化学与化工技术学术研讨会于2007年7月在昆明召开了。会议得到了全国各地同仁的广泛关注和热烈响应,会议筹备期间共收到论文和专稿120余篇,经化学与化工技术学术委员会组织专家评审,共录用89篇优秀论文,并编辑成《化学与化工技术》一书,奉献给广大读者。录用的论文题材广泛、内容新颖,涉及化学与化工现状与展望、基础理论研究、化工新工艺、新产品及新材料实验研究、工业催化、能源化工、化工过程优化、过程装备与技术、化学化工教育等。全书材料丰富、信息量大,对化学与化工技术领域的工作者是一本很好的具有参考价值和借鉴作用的论文集。

在本次会议的筹备和本书的出版过程中,广大论文作者、原子能出版社、西南石油大学、云南大学化学科学与工程学院、昆明理工大学生物与化学工程学院、云南师范大学化学与化工学院、云南民族大学化学与生物技术学院、昆明市科学技术协会、云天化集团有限责任公司、云南省煤化工集团有限公司、《云南化工》编辑部、昆明市化学学会、云南省科技学术交流中心工作人员都付出了辛勤的劳动,在此,谨向他们表示衷心的感谢。同时,希望广大作者、专家、读者对本书提出宝贵的意见和建议。

云南省科技学术交流中心

2007年7月

目 录

·理论研究·

- 液态金属工质物理化学性质的研究 童景山(1)
- 超细氢氧化镁的在水及乙醇中的分散行为研究 刘够生 龚珍奇(5)
- Discrete Wavelet Transform and Nonlinear Analysis of Solids Concentration Signal in CFB
..... 顾丽莉(11)
- Pt 表面氘水液相交换反应机理的理论研究
..... 胡胜 朱祖良 罗顺忠 王和义 罗阳明 陈晓军 朱正和(21)
- The Theoretical studies for the bioactivity of the Erigeside I and its derivatives — The component of
cardiovascular drugs Xiping Li Xiumin Chen Xiaomei yang (29)
- 特征结构跟踪分析和渐进因子分析技术研究 Cu(II)-EGTA 体系的形态分布
..... 高玲 任守信(35)
- 双组份水溶性环氧树脂涂料的研究 蓝丽红 蓝建京 蓝平 谢涛(39)
- IER·SnCl₂ 催化合成环己酮缩乙二醇的反应动力学研究 张晓娟 唐丽华 邱双阳(44)
- 氮杂炔正离子与 2-甲基-2-丁烯反应机理解析 林雪飞 杨思娅 孙成科(48)

·综 述·

- 红磷的生产研究现状及真空冶金新思路 李秋霞 尹琦 陈为亮 戴永年(54)
- 传动带利用现状及 V 带设计新思路 缪仁杰 李淑兰(59)
- 性信息素在绿色食品水果生产上的应用 邵红兵 张钟宪(67)
- 浅析矿浆电解法浸出复杂多金属硫化矿中的银 王维熙 罗建平 李利军(72)
- 复合磷酸盐在食品中的应用 许文华(77)
- 蒸汽冷凝水回收利用技术探讨 李周(84)
- 食用天然色素的研究进展 卢艳民 周梅村 郑华 张弘(90)

·化工过程优化·

- 托莫西汀合成路线的改进 梁静 左言飞 庞培东(96)
- CFCS 发泡剂替代技术的研究 张修景(98)
- 含聚环氧琥珀酸水处理药剂性能的研究和应用 陈新华 张利 酆和生 秦慧敏(103)
- 料浆法重钙装置提高产品水溶磷技术研究 胡正荣 张应虎(107)
- PN 工艺生产高氮复合肥技术难点分析 雷银贵(114)
- 磷肥副产氟硅酸中硅的综合利用 薛河南 明大增 李志祥(117)
- 云天化国际云峰分公司水资源的综合利用 徐林(122)

·工业催化·

- 固体水滑石催化丙酮 Aldol 缩合反应 史鸿鑫 姚志进 武宏科 项菊萍(128)
- 化学镀添加剂的作用 吴辉煌 胡光辉 杨防祖 申丹丹(131)
- 金属有机物催化的环化反应在有机合成中的应用
..... 林勇跃 张媛红 熊庆梅 王桂春(136)
- 铈络合物均相催化 CO₃²⁻ 到 HCOO⁻ 的一些助剂效应
..... 李文 HAN Sung-won JOO Oh-shim(141)

An efficient ionic liquid of Lewis acid as assisted catalyst and media source for promoting hydrogenation of citronellal to menthols over Cu/ZrO₂-SiO₂ catalysts

..... Nian Bao yi Wang Ren zhang Wang Yi fan(144)
新型 Bronsted 酸离子液体[BMIM][HSO₄]催化 Prins 反应

..... 王雯娟 程文萍 邵丽丽 杨建国(151)
一种新型 TiCl₄/MgCl₂ 催化剂对丙烯聚合反应的研究

..... 王军 徐德民 王东 杨菊秀 胡友良(155)
微波加热条件对 Pt/C 催化剂 Pt 粒子大小的影响

..... 肖成建 胡胜 王和义 罗阳明 傅中华(162)
硝基苯气相加氢制苯胺催化剂 Cu/SiO₂ 的改性研究

郭延红 李西安 王俏(169)
孔内原位合成 NiFe₂O₄ 铁氧体制备磁性微球形氧化铝研究

冯俊婷 李殿卿(173)
一种球型氯化镁负载的单茂钛催化剂的制备方法及其乙烯 /1- 己烯共聚合研究

..... 李现忠 李勇(180)
NA-II 型催化剂生产 BOPP 料的工业应用

郭正阳 杨岭 谭忠(186)
新型 FCC 硫转移剂 MgAlCuFe 复合氧化物的研究

..... 程文萍 王雯娟 刘玲 赵月昌 杨建国(191)
微波催化氧化技术在降解水中苯酚的应用

顾晓利(195)
CuO- MoO₃/SiO₂ 催化剂的 TPR 及加氢活性研究

赵峭梅 郭延红(201)
非晶态 RuB 合金催化剂的研究进展

许胜先(206)

..... 李绵贵 刘冬根 杨灿 廖粤(211)
H-D 体系的气液催化交换实验研究

韩军 罗阳明 古梅 王昌斌(222)
恶醚唑合成方法的初步研究

司宗兴(228)
H-D 体系的低温精馏分离实验研究

..... 罗阳明 古梅 王和义 刘俊 付中华 夏修龙 刘云怒 翁葵萍 谢波 任兴碧(234)
巯基烷氧基喹啉的合成

郑可利(238)
磁黄铁矿高温退火实验在选矿中的应用价值

郗爱华 林硕 何剑 吴小庆(241)
环氧丙烯酸酯对水性光敏聚氨酯性能的影响

吴校彬 张凯(245)
液固两相流化工泵的研究与设计

..... 李志鹏 靳卫华 沈宗沼 秦武 张雨露 陈涛 曾德保 曾明(249)
外墙用有机硅改性丙烯酸涂料的研制

张红霞 王洁 赵莉(254)
氢氧燃料电池用新型质子交换膜的研制

彭程 杨勇 王丽 施宪法(260)
氟苯咪唑(FD)合成技术

刘鸿 张翠娥 刘敏 李普瑞 姬明理 刘建韬(264)
驱蚊胺 DETA 的合成改进

王京 静平 武丽艳(268)
对叔丁基硫杂杯[4]芳烃——一种新型高效低毒驱铜试剂

..... 顾金英 朱明莉 施宪法(270)
本体聚合法合成间规聚苯乙烯 / 蒙脱石纳米复合材料

李勇 赵方园(275)
甲基丙烯酸羟乙酯清洁生产工艺研究

尹佳子 朱新宝 郭登峰 刘准(279)
环氧灌封胶的制备与应用

樊庆春 鲁俊 黄茂喜(284)

·过程装备技术·

关于螺旋板换热器压降计算公式的讨论

林海波 代波 王维慧 周敏(287)

液固两相流化工离心泵叶轮内流场的数值模拟研究

..... 沈宗沼 李志鹏 靳卫华 陈涛 张雨露 秦武 曾德宝(291)

耐腐耐磨球阀过流面硬化的研究

..... 秦武 李志鹏 沈宗沼 靳卫华 陈涛 张雨露 金志渊 余中华(296)

热管利用技术现状及发展动向 缪仁杰 李淑兰(301)

蚜虫报警信息素绿色合成及设备开发 冯琳琳 张钟宪(307)

热管换热器技术及应用 李芷昕 杨坚 李淑兰(311)

热管集成式反应器的研究及其工业应用 王志亮 张红 庄骏(317)

大型硫磺制酸装置风机塔前塔后布置的探讨 杨建铨(325)

·分析测试·

硫杂杯[4]芳烃萃取紫外分光光度法检测微量铜离子

..... 史慧杰 朱明莉 顾金英 施宪法(330)

泥磷中黄磷含量的测定 何家鸿(333)

表面活性剂菌 CJL5 采油性能室内实验分析 谷海江(337)

吉林油田水质分析与应用研究 葛春光(341)

红岗化学驱产出液中聚丙烯酰胺浓度测定方法的探讨 赵明霞 吕振山(345)

·能源化工·

难采储量有效开发的技术途径

..... 王岚岚 严如波 严晓平 李东光 连鹏宇 邓涛 秦兴国(350)

红岗油田化学剂复合驱油技术研究

..... 王岚岚 吕振山 赵明霞 姜子振 张华 邸胜杰(357)

电气浮法处理含油废水的研究 孙红营 杨勇 陈秉倪(362)

扶余油田本源菌采油技术研究 张华 吕振山(364)

·化学化工教育·

课堂教学与素质教育——程序启发教学法在中学化学教学中的实践体会 杨振力(368)

关于电泳实验教学的几点讨论 武丽艳 郑翼腾 吴勇 李琰 尚贞锋(373)

化学新教材的教学体会 李勤(375)

用守恒的观点看高中化学中的平衡问题 李蓉(379)

浅谈高三化学复习对策 樊静萍(382)

浅谈化学实验绿色化 隋晓玉(385)

让实验教学紧密联系实际 赖丽霞 杨瑶(388)

浅谈中学化学电源教学中的环境教育 韩冬梅(392)

浅谈多媒体在化学教学中的运用 魏玮(395)

加强中学化学教与学的反思优化思维品质 李薇(400)

构建实验平台 速断弱酸小汇 李忠林 金玉琴(403)

化工原理 MCAI 课件的设计制作与技巧

..... 黄云华 顾丽莉 李星 杨劲 杨玲 李学迅(406)

我对《化工原理》“三传”过程阻力的理解 杨玉琼(411)

化学工程本科专业化学实验课程体系改革探讨 董明 邵琼芳 王家荣 高浩其(418)

从相对变化到相对不变 王振春(421)

液态金属工质物理化学性质的研究

童景山

(清华大学化工系 北京 100084)

摘要 鉴于有关参考文献中液态金属的物性数据都是以图和表的形式给出,这在工程上使用不便,意义也不够明了,而查得的数据,其精确度不够,往往不能满足要求。本文是从物理的理论基础出发,应用代数方程形式来关联数据,这样,不仅物理意义明确,而且使用方便,计算精度也有保证。

关键词 液态金属 工质 物理化学性质

1 液态金属工质应用概况

1.1 液态金属工质在蒸汽动力设备中的应用

大家知道,水的临界温度较低,这就限制了提高汽轮机中的蒸汽温度的可能性。因而也就妨碍了热循环效率的进一步提高。例如,在对循环加热的过程中,为了使工作介质的平均温度等于 550°C ,在设备中水的压力必须大于 30MPa 。由此可见,在使得蒸汽动力设备变得很笨重、很昂贵的这种很高的压力下,用蒸汽作为工质也还未能最好地利用现代冶金工业所已能掌握的温度范围。

液态金属载热剂能够很好地满足对蒸汽动力设备工质的基本热力学要求。工质的临界温度应该大大地高于现在在这些设备中所采用的极限温度。

例如,汞的临界温度 $T_c=1400^{\circ}\text{C}$,也就是比水高3倍。但是,液态金属载热剂有着严重的缺点,因而难于应用在蒸汽动力设备中,这是因为循环中的最低温度一般是 $25\sim 28^{\circ}\text{C}$,在这样的温度下,蒸汽动力设备的工质不应该有太小的饱和蒸汽压;否则,要在凝汽器中维持着很高度的真空是非常困难的。

由于液态金属的临界温度很高,因此,液态金属载热剂的利用是十分令人注意的,同时也确实能够显著地提高效率。所以便产生了在蒸汽动力设备中,在一定的温度范围内采用双工质的想法,在该温度范围内,该物质的饱和蒸气压应该是最合适的。

双工质的蒸气动力设备称为双重设备。但到目前为止,实用上还只有汞-水设备。

1.2 液态金属工质在原子核动力设备中的应用

目前原子核反应堆的释热元件可以承受很高的温度(达 $500\sim 650^{\circ}\text{C}$),因此,可以在高温下从反应堆中导出热量。高温对原子核动力设备的效率有重大的影响。在这种情况下,用水作为载热剂就有困难了,因为要在反应堆中维持载热剂的高温,必须将水的压力提得很高。因此,在高温反应堆中用液态金属来导热更合适一些。它们在高温时能够在较小的压力下进行循环;此外,某些载热剂(如钠)具有比水更小的中子俘获截面,这一点是很重要的。

但是对于反应堆来说,用液态金属作为载热剂,也有着特殊的缺点。在反应堆中,由于受到中子的辐照,它们就成为带放射性的物质。这就给反应堆的输热系统的设计及维护造成一定的困难。

2 液态金属工质的物理化学性质

在动力设备设计中显然要用到工质的热物理方面的基础数据,这里包括密度(比容)、热容量、粘度和导热系数及表面张力等。本文主要是提供在实际应用温度范围内工质的各种物性数据的计算方法。

2.1 液态金属密(比容)的计算

文献[4]中给出各种液态金属工质的密度都是饱和态条件下的数据,因此,可直接利用下列公式进行计算^[1-3]。

$$V = \frac{RT_c}{p_c} \exp \left\{ -(1.2310 + 0.8777\zeta) [1 + (1 - T_r)^{2/7}] \right\} \quad (1)$$

式中 $V = M/\gamma$ 是摩尔体积 (cm^3/mol), 而其中特性参数 ζ 称为构型因子, 其定义式为

$$\zeta = -\ln(V_n^{SL})^{2/3} (T_r = 0.7) - 1.400$$

它来源于液体的胞腔模型理论^[5]。本文对液态金属的 ζ 值是应用回归方法来确定, 见表 5 中所示, 应用式 (1) 对各种工质进行计算, 其结果良好, 偏差较小, 见表 1 所示。

表 1 各种工质饱和比容(密度)的计算偏差

物质	温度范围/K	平均绝对偏差(AAD)/%
锂(Li)	473~973	0.97
钠(Na)	373~973	0.98
钾(K)	373~973	0.62
汞(Hg)	273~773	0.71

2.2 液态金属工质粘度的计算

对物质的液相粘度计算, 至今已有许多计算公式公开发表, 其中多数是经验式, 对于液态金属粘度本文采用 Andrade 提出的理论公式^[6]:

$$\eta V^{1/3} = A e^{-B/VT}$$

式中 A 、 B 为常数; V 为摩尔体积。

现把上式改写成下列形式:

$$\ln(\eta V^{1/3}) = A_0 + B_0(VT)^{-1} \quad (2)$$

其中 A_0 、 B_0 为待定常数, 本文采用回归方法确定每种工质 A_0 和 B_0 值, 见表 2。

表 2 方程(2)中常数 A_0 和 B_0 值

物质	温度范围/K	A_0	B_0
Li	500~1100	-1.071259	0.894158×10^4
Na	400~1000	-1.148612	1.742390×10^4
K	400~1000	-1.135960	3.01700736×10^4
Hg	373~973	0.3808488	0.41171916×10^4

对上述四种液态金属粘度的计算结果, 其平均绝对偏差 (AAD) 分别为 1.13%、1.43%、1.91% 和 0.37%。

对于混合液态金属 (合金) 粘度的算法, 本文采用下列方法:

$$\ln(\eta_m) = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 \quad (3)$$

2.3 液态金属工质导热系数的计算

本文基于原 Sato 的公式^[1], 对其中系数 A 本文作了适当改进, 并把它表示成如下形式:

$$\lambda_2 = A[3 + 20(1 - T_r)^{2/3}] \quad (4)$$

经研究, 对于液态金属系数 A 与温度 T 的关系可处理成线性关系, 即 $A = C + DT_r$, 见表 3 所示。

表 3 系数 A 与温度 $T_r (=T/T_0)$ 的关系

物质	温度范围/K	系数 A
Li	473~673	0.018539+0.024681Tr
	723~973	0.0181851+0.0264518 Tr
Na	373~673	0.0483646-0.0457015 Tr
	723~973	0.0372760-0.0095214 Tr
K	373~623	0.0250514-0.0110497 Tr
	673~973	0.0303422-0.0317655 Tr
Hg	373~573	0.00113691+0.0159026 Tr
	623~773	0.00177531+0.014226 Tr
0.25Na+0.75K	373~673	0.00722322+0.024229 Tr
	623~973	0.00506137+0.0313390 Tr

应用上述公式对 Li、Na、K、Hg 和钠-钾合金 λ_2 的计算结果, 其平均绝对偏差 (AAD) 分别为 0.05%、0.71%、1.04%、0.20% 和 0.24%。

2.4 液态金属工质热容的计算

通过对液态金属热容实验数据的分析研究, 发现热容与温度依赖关系并不显著, 本文应用简单的线性关系式, 即 $C_{pl} = A + BT_{CPL}$ 对数据进行处理, 表 4 给出各个液态金属的热容关系式。

表 4 液态金属热容 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) 计算式

物质	温度范围/K	C_{pl} 计算公式
Hg	373~773	$C_{pl} = 27.023944 + 8.385498 \times 10^{-4}T$
Li	473~973	$C_{pl} = 25.699453 + 6.382024 \times 10^{-3}T$
	373~623	$C_{pl} = 35.771978 - 0.010974T$
Na	673~973	$C_{pl} = 28.422820 + 9.60820 \times 10^{-4}T$
	373~673	$C_{pl} = 34.123076 - 6.537520 \times 10^{-3}T$
K	723~973	$C_{pl} = 28.72725 + 1.634380 \times 10^{-3}T$
	373~973	$C_{pl} = 44.33654 - 0.013447T$

应用表 4 中公式对各个工质 C_{pl} 进行计算, 其 AAD 均在 1% 以下。

对于混合液态金 C_{plm} 也可应用下列公式求算:

$$C_{PLm} = x_1 C_{PL1} + x_2 C_{PL2}$$

2.5 液态金属表面张力数据的计算

本文应用表面热力学和对比态原理导出液态金属表面张力的计算公式。下面直接给出表面张力的对比态函数关系^[5]：

$$V_c^{2/3} \cdot \sigma / RT_c = f_o(T_r) \tag{5}$$

或 $Z_c^{2/3} \cdot \sigma / P_c^{2/3} (RT_c)^{2/3} = f(T_r) \tag{6}$

显然，式(5)和式(6)是表面张力数组与对比温度 T_r 的函数关系，通过对表面张力数据的分析研究最后求得如下的计算公式：

$$V_c^{2/3} \cdot \sigma / T_c = A_o + B_o \ln[(T_r)^{-1/2} - 1] \tag{7}$$

及 $Z_c^{2/3} \cdot \sigma / P_c^{2/3} \cdot T_c^{2/3} = A + B \ln[(T_r)^{-1/2} - 1] \tag{8}$

表5给出了方程常数值和计算结果。适用范围： $T=300K \sim 8000K$ ；

表5 表面张力方程常数和计算误差

工质	A_o	B_o	A	B	AAD%
L_1	1.2717928	0.5391209	0.0667619	0.0283008	1.26
N_a	1.4600035	0.6966689	0.0766419	0.0365711	1.26
K	1.3128049	0.7162345	0.0689148	0.0375982	1.27
Hg	2.6694454	0.47312820	0.1400524	0.0248226	0.56

① 表面张力单位： $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$

进行上述计算时，需用临界参数等基础物性数据，请参看表6。

表6 各种液态金属的基础物性数据^[5]

物质	M	Tb/K	T/K	$p_c / (10^5 \text{Pa})$	$\rho_c / (\text{kg/m}^3)$	ω	ζ
Li	6.94	1615	3800	970	100	-0.044	0.437
Na	22.99	1151	2500	370	180	-0.049	0.406
K	39.10	1032	2250	160	160	-0.153	0.459
Hg	200.61	630	1765	1510	5500	-0.167	-0.298

对0.25Na+0.75K合金按Kay规则进行估算，得

$$P_{cm} = 212.5 / (10^5 \text{Pa}) \quad T_{cm} = 2312.5 / \text{K} \quad M_m = 35.05 \quad \zeta_m = 0.390$$

参考文献

- 童景山. 流体的热物理性质 (M), 北京 中国石化出版社, 1996
- 童景山等. 工程热物理学报, 1985, 6 (1): 11-13
- 童景山等. 工程热物理学报, 1985, 6 (4): 301
- 闻诗. 物性学[M], 北京: 商务印书馆, 1959.236
- 童景山. 工程热物理学报, 2000, 21 (5): 548-550
- Vargaftik N B, Tables on the thermophysical Properties of Liquids and Gases, Second Edition. New york, Hemisphere Publishing Corporation, 1975.87, 99, 108, 141

超细氢氧化镁的在水及乙醇中的分散行为研究

刘够生 龚珍奇

(江西科技师范学院应用化学系 江西 南昌 330013)

摘要 利用相转移法制备超细氢氧化镁,分别以水和乙醇为溶剂,对超细氢氧化镁的分散性能进行了研究,通过沉降实验,筛选得到不同溶剂条件下的分散剂分散性能。实验结果表明,以水为溶剂的体系,六偏磷酸钠分散性能最好,而以乙醇为溶剂,硅烷偶联剂 KH-550 分散性能最好,其用量为基体量的 5% 左右,可使制备的超细氢氧化镁粒径达到 0.2 微米尺度以下。试验结果对进一步认识超细氢氧化镁的性质及其应用具有重要意义。

关键词 超细氢氧化镁 分散剂 粒度分布 球磨

1 前言

氢氧化镁具有分解温度高、热稳定性好、无毒、无烟及抑烟等特点,可作为高性能无机阻燃剂应用于高分子材料中,尤其是高纯、超细级别的氢氧化镁阻燃剂已成为目前国内外研究的热点^[1-4]。氢氧化镁作为阻燃剂在高分子材料中的添加量一般大于 40%,因此,它与材料的相溶性能是影响材料力学与机械性能的一个重要因素^[5]。为了提高粉体与材料的相溶性能,将粉体粒子减小至超细甚至纳米尺度是粉体工程的一个有效方法。

随着粉体粒度减小,表面的电子结构和晶体结构发生变化。由于粉体粒径越小,比表面积和表面能就越大,粉体颗粒具有互相团聚来降低其表面能的趋势,因此粉体颗粒实际是以团聚体的形式存在的。将超细粉体分散到水或其他溶剂中,粉体颗粒作永无休止的无秩序的布朗运动,颗粒与溶剂的碰撞使得颗粒具有与周围颗粒相同的动能,因此小颗粒运动得快,大颗粒运动得慢。

颗粒分散就是使粉体颗粒在液相介质中分离散开并在整个液相中均匀分布的过程,主要包括润湿、解团聚及分散颗粒的稳定化三个阶段。超细颗粒在介质中的分散是一个分散与絮凝平衡的过程,尽管物理方法可以较好的实现超细颗粒在水等液相介质中的分散,但一旦机械力的作用停止,颗粒间由于范德华力的作用,又会相互聚集起来。而采用化学法,即在悬浮体中加入分散剂,使其在颗粒表面吸附,可以改变颗粒表面的性质,从而改变颗粒与液相介质、颗粒与颗粒间的相互作用,使颗粒间有较强的排斥力。

本文研究的是超细氢氧化镁在水及乙醇溶剂中的分散行为,其目的是探索在不同的环境

下,如何获取稳定分散的超细氢氧化镁体系,并对超细氢氧化镁在不同溶剂中的分散行为进行深入讨论,从而深化对超细氢氧化镁性质的认识,为改善超细氢氧化镁与材料的相溶性提供有效手段。

2 实验部分

2.1 主要原料及仪器

无水乙醇, AR; 氨水, AR; 六氨氯化镁, 自制; PEG2000, CP; 六偏磷酸钠, CP; 多聚磷酸钠, CP; 十二烷基磺酸钠, CP; 硅烷偶联剂 KH-550, 工业品。

均质机 BME100LX, 上海威宇机电制备有限公司; 行量式球磨机 QM-ISP2, 南京大学仪器厂; 激光粒度分析仪, MS-2000, 英国 MALVERNEN 公司。

2.2 超细氢氧化镁的制备^[6, 7]

将自制的六氨氯化镁和稀碱溶液混合均匀, 在均质机搅拌条件下反应。六氨氯化镁的质量百分含量为 20~70%, 采用的溶剂为水、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等, 其浓度范围在 2~40%。为保证反应始终处于过饱和状态, 需控制一定的碱度, 同时将反应的温度控制在 10~70℃, 以 20~50℃为最佳, 反应时间控制在 5~120min, 均质机的频率为 500~10000r/min, 产生晶种后使晶体在 10~40℃下陈化 24h 以上, 使制得的小晶种在一定条件下适当长大, 形成一定的晶体形貌, 能获得大小均匀、分布集中的颗粒。

将陈化的混合物过滤洗涤, 在洗涤过程中加入一种或几种以下溶剂: 水、乙醇、甲醇, 目的是为了洗去残留在表面的 NH_3 、稀碱液、氯离子等, 关键是洗去氯离子。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的主要有害杂质 Cl^- 有两种存在形式, 吸附态和结晶态^[8]。吸附态 Cl^- 可通过水洗除去, 而结晶态 Cl^- 难以被洗去。因而应控制结晶态 Cl^- 的产生, 主要是防止局部 OH^- 浓度过大而生成碱式氯化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{Cl}_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。以硝酸银检测氯离子, 至氯离子无法检出, 即将吸附态的氯离子洗涤干净, 得到湿的滤饼。

2.3 超细氢氧化镁在溶剂中的分散性

将所得的滤饼置于分散介质水及乙醇。加入各种分散剂及表面改性剂, 在球磨机下球磨 0.5~2.0h, 球磨完毕后, 将分散剂以及改性后的氢氧化镁一起置入具塞量筒内观察沉降情况, 之后以粒度分析仪测定其粒径大小, 获得平均粒径。分散改性后的氢氧化镁, 在特定温度: 90~130℃下干燥 2~5h, 从分散介质中分离出来。

2.4 分散性能表征

粒度表征: 采用英国马尔文公司的 MS-2000 激光粒度分析仪对氢氧化镁进行测试, 通过粒度分布曲线和一系列粒子粒径来表现。粒径越小, 粒径的分布越窄, 其分散性越好。仪器的测定范围为 0.020~2000 μm 。取少量样品分散于溶剂中, 超声 5 分钟后进行测量。

3 结果与讨论

3.1 球磨时间对氢氧化镁粒径的影响

用量筒量取相当于球磨罐 1/3 体积的溶剂, 加入氢氧化镁的质量 5% 的分散剂 (聚乙二醇 6000), 搅拌 1h, 混合均匀后, 加入一定量氢氧化镁粉末及适量球磨介质 (锆珠), 装入球磨罐中, 进行球磨。固定球磨频率 350r/min, 改变球磨时间。分别在 1h、3h、5h 取样分析, 以激光粒度分析仪测试改性后氢氧化镁的平均粒径大小, 实验结果见下图 1。

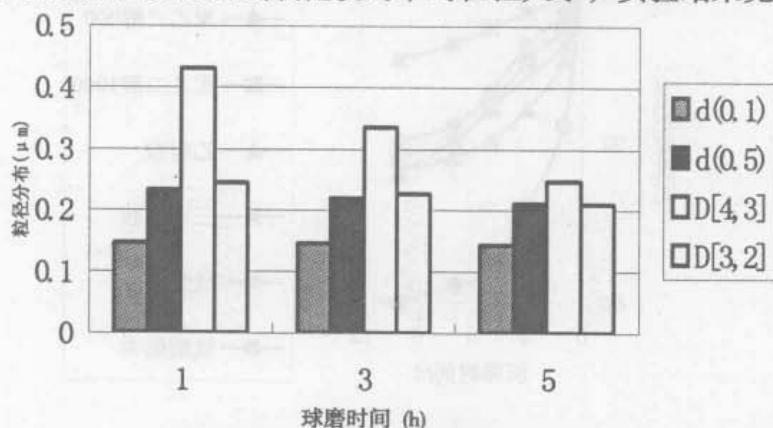


图 1 粒径分布与球磨时间关系

从图 1 中可以看出, 当球磨时间增加, 粒径分布有所减小的趋势, 这种减小的趋势对于较大颗粒显著, 如 $D[4, 3]$ 从 0.431 降至 0.248, $D[3, 2]$ 从 0.246 降至 0.211; 但对于较小颗粒则不是很明显, $d(0.5)$ 由 0.234 降至 0.212, $d(0.1)$ 由 0.148 降至 0.144。这说明增加球磨时间可以减小粒径, 但对于粒径已经较细的颗粒而言, 要使粒径继续减小至 $0.2\mu\text{m}$ 以下, 单纯依靠球磨无法使粒径达到要求, 应当选取合适的分散剂体系。

3.2 不同溶剂条件下的稳定性比较

分别用水及乙醇作为溶剂, 在一定量的氢氧化镁中加入不同形式的分散剂, 在高速搅拌条件下进行分散, 待分散完毕移入带刻度的具塞量筒内, 观测沉降情况并记录, 并对各分散剂的稳定性能进行比较, 实验结果见下图 2 (水为溶剂) 和图 3 (乙醇为溶剂)。

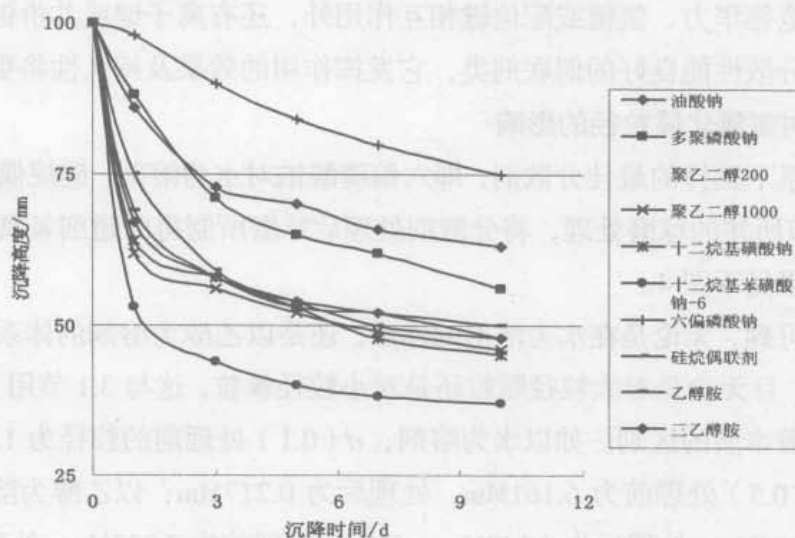


图 2 水体系下各分散剂稳定性比较

从图2中可以看到,将分散剂加入水为溶剂的氢氧化镁体系中,除六偏磷酸钠以外,其它体系基本上一天就已发生明显的沉降,降至90mm以下,到第十天大部分降到50mm以下,仅油酸钠、多聚磷酸钠、六偏磷酸钠、乙醇胺在50mm以上,其中,较好的六偏磷酸钠,它在前三天保持在90mm以上,可以认为是水体系中优选出的较好的分散剂。

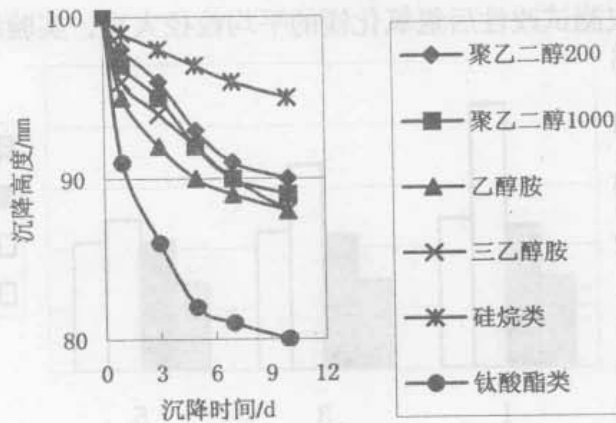


图3 乙醇体系下各分散剂稳定性比较

而在乙醇体系中,情况与水为溶剂完全不同。这几种分散剂在第一天均在90mm以上,至第十天,除钛酸酯外,均在85mm以上,其中,较好的为硅烷类偶联剂。

很明显,在乙醇和水这两种溶剂体系中,氢氧化镁稳定性的表现是不一致的。这是因为,在以水为溶剂中,硅烷类偶联剂、钛酸酯类偶联剂均会产生不同程度的水解,影响了它对氢氧化镁的分散行为,而六偏磷酸钠作为一种优良的螯合分散剂,在水为溶剂的体系中,它离解出的偏磷酸根与氢氧化镁表现的极性基团有较好的螯合作用,从而使其在水为溶剂中表现出了良好的分散性能。而在乙醇为溶剂的体系中,硅烷偶联剂则表现出了极佳的性能,由于硅烷偶联剂发挥作用的溶剂体系必须为有机溶剂类,发生化学偶联反应时,它与氢氧化镁粒子之间除了范德华力、氢键或配位键相互作用外,还有离子键或共价键的结合,因此,如果选取好一种分散性能良好的偶联剂类,它发挥作用的效果及持久性将更好。

3.3 分散剂处理对氢氧化镁粒径的影响

将在两种体系下选择的最佳分散剂,即六偏磷酸钠对水为溶剂,硅烷偶联剂对乙醇为溶剂,进行如3.1节所述的球磨处理,将分散剂处理后球磨所制得的超细氢氧化镁,进行激光粒度分析,其结果见下图4。

从图中可以可到,无论是在水为溶剂的体系,还是以乙醇为溶剂的体系,改性前后粒径差异性非常明显,且无论是对大粒径颗粒还是对小粒径颗粒,这与3.1节用PEG6000作为分散剂的球磨,有着本质的区别。如以水为溶剂, $d(0.1)$ 处理前的粒径为1.751Mm,处理后为0.143Mm, $d(0.5)$ 处理前为6.161Mm,处理后为0.217Mm;以乙醇为溶剂, $d(0.1)$ 处理前的粒径为3.046Mm,处理后为0.142Mm, $d(0.5)$ 处理前为7.223Mm,处理后为0.260Mm。这表明,为了利用球磨使制备的氢氧化镁粒径达到超细尺度,选用合适的溶剂和合适的分散

剂具有同等重要性。

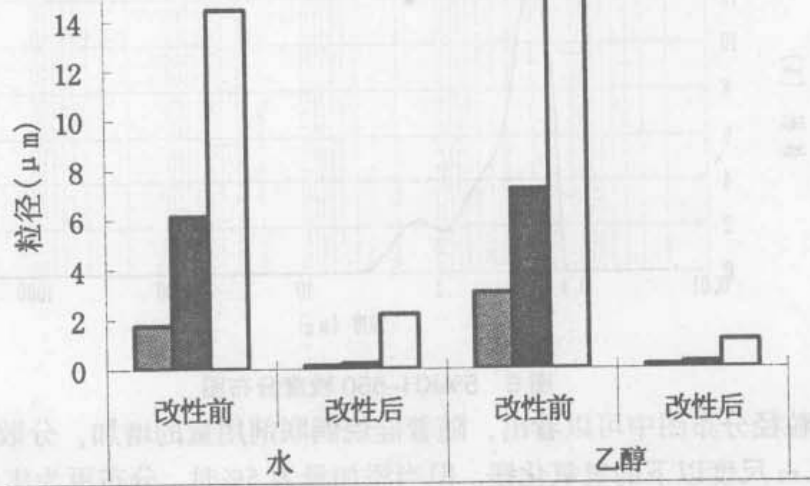


图4 改性前后超细氢氧化镁在两种体系下粒度分布

3.4 分散剂用量的确定

在乙醇体系，加入同种不同量的硅烷偶联剂 KH-550，其他条件保持相同，测试处理后的粒径分布，结果见图 5 和图 6。

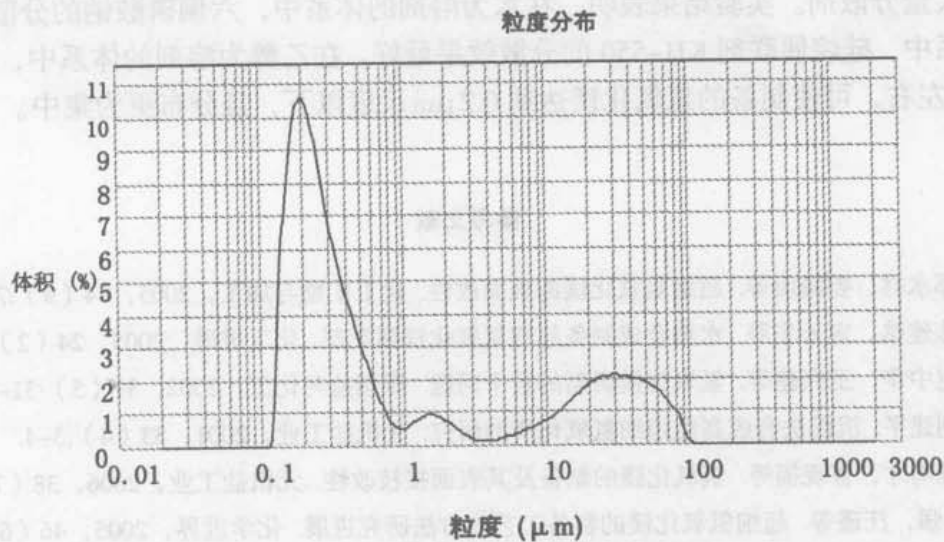


图5 1%KH-550 粒度分布图

从图 5 中可以看出，KH-550 偶联剂以 1%添加量加入，虽然可以使超细氢氧化镁达到 $0.2\mu\text{m}$ 尺度以下，但仍存在少量的粒径较大的组分，说明偶联剂的加入的量较少，不能将超细氢氧化镁的表面完全包裹，在球磨过程中，这部分未被包裹的粒子由于表面能大而产生团聚现象。

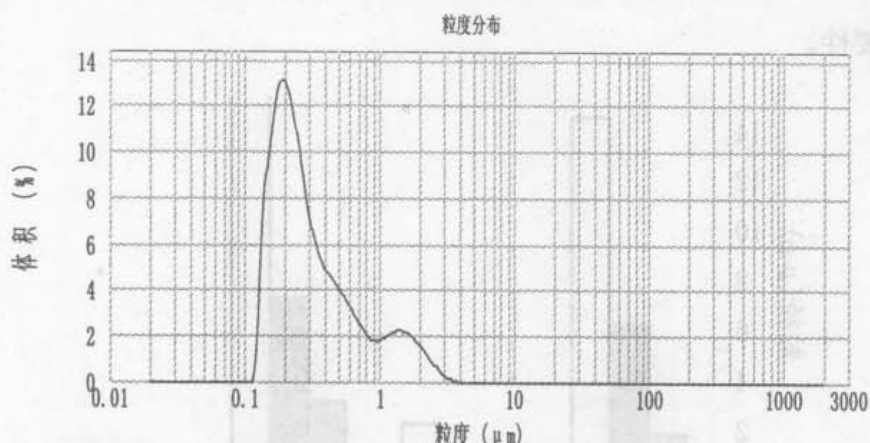


图6 5%KH-550 粒度分布图

从图6的粒径分布图中可以看出,随着硅烷偶联剂用量的增加,分散效果差异性不大,均可达到 $0.2\mu\text{m}$ 尺度以下的氢氧化镁。但当添加量为5%时,分布更为集中,没有图5中的那种粒径较大的驼峰,说明5%的偶联剂的量,可以将超细氢氧化镁表面较好地包覆,在球磨过程中团聚现象大大减少了。

4 结论

分别在水和乙醇为溶剂的氢氧化镁分散性能进行了实验研究,对两种体系,通过沉降实验筛选了大量分散剂。实验结果表明,在水为溶剂的体系中,六偏磷酸钠的分散效果最好;在乙醇体系中,硅烷偶联剂KH-550的分散效果最好。在乙醇为溶剂的体系中,硅烷偶联剂用量在5%左右,可使制备的氢氧化镁达到 $0.2\mu\text{m}$ 尺度以下,且分布更为集中。

参考文献

- 1 杜高翔,郑水林,姜骑山等.超细氢氧化镁的表面改性.化工矿物与加工,2005,34(9):7-9.
- 2 任鹏飞,陈建铭,宋云华等.水热合成制备超细氢氧化镁阻燃剂.化工进展,2005,24(2):186-189.
- 3 周仲怀,赵中华,王兴建等.氢氧化镁研制的若干问题.海湖盐与化工,2002,31(5):31-35.
- 4 王志强,刘建平.沉淀法合成高纯超细氢氧化镁的研究.无机盐工业,2001,33(4):3-4.
- 5 陈德宏,陈鸣才,曹现福等.氢氧化镁的制备及其表面接枝改性.无机盐工业,2006,38(7):14-17.
- 6 庞卫锋,陆强,汪瑾等.超细氢氧化镁的制备工艺与方法研究进展.化学世界,2005,46(6):376-380.
- 7 宋兴福,王相田,庞卫锋等.固相法制备高纯超细氢氧化镁的工艺.华东理工大学:自然科学版,2005,31(5):616-619.
- 8 向兰,金永成,金涌.氢氧化镁溶液中氢氧化镁的水热改性.过程工程学报,2003,3(2):116-120.

Discrete Wavelet Transform and Nonlinear Analysis of Solids Concentration Signal in CFB

Li-Li Gu

(Department of Chemical Engineering Kunming University of Science and Technology
Kunming Yunnan 650224 China)

Abstract Particles, particle aggregates and the wall of a reactor complicate the dynamic microstructure in circulating fluidized beds (CFB). Based on the local solids concentration data from a riser of 10m high and 76.2mm i.d. with FCC particles ($d_p=67\ \mu\text{m}$, $\rho_p=1500\text{kg/m}^3$), this paper presents an improved denoising process before nonlinear chaos analysis. The analysis shows that for the local solids concentration time series, high frequency fluctuation may be one of the properties of the system, and meanwhile, interference of noise can also have some low frequency ingredient. An exact denoising method is needed in such cases. Correlation dimension and Kolmogorov entropy were calculated with denoised data and the results show that the behavior of particles in the circulating fluidized bed is very complicated. Generally, two correlation dimensions coexist in low flux CFB. The first correlation dimension is low, corresponding to small scale fluctuations that reveals a high frequency pseudo-period movement, but the second correlation dimension is high, corresponding to large scale fluctuations that indicate multi-frequency movements including particles' aggregate and breakage. At same axial level the first correlation dimensions change a little with radial position, and the main tendency is high in the center and a bit lower near the wall. However, the second correlation dimensions have a big change along the radial direction, again high in the core region, and after $r/R \geq 0.6$ the dimension dropped down clearly. This indicates that the behavior of particles is more complicated and has higher degrees of freedom in the center, but near the wall clusters were restrained to some degree because of wall effect.

Keywords Circulating fluidized bed riser, wavelet transform, soft-threshold de-noising, time delay embedding, correlation dimension and Kolmogorov entropy

1 Introduction

Fluidization reactors are complex systems. In order to clearly understand the dynamics in them, researchers have studied on them by every means. Nowadays, signal sampling technologies are becoming more modern and precise, signal processing methods are diversified and the knowledge about fluidization is deepgoing. But it is also noticed that during data sampling, interferences, which may come from instruments, equipments, surroundings and powerline, can mix with a system signal to some degree and in most cases we just got noisy data. Noise usually covers things' details. In

fluidization, it is more difficult to get right information of flow microstructure from a polluted noise signal. So dealing with noise is an important step in signal processing, particularly in the case involving nonlinear analysis. Noise limits one's ability to extract quantitative information from time-varying signals. Noise in laboratory data may completely obscure the underlying fractal structure unless the data are preprocessed to reduce the noise. Many researchers carried de-noising before further nonlinear analyses, and the Fourier transform is usually chosen as the de-noising tool (Bai, et al., 1997). The method is easy to use, but the de-noising precise is often poor, because it needs cut off the frequencies in segment, usually by low-pass, high-pass or band pass filter which can only be used as a noise reduction device if the dominant frequencies of the noise and of the signal are well separated. Therefore, for overlapping noisy signal, partial useful information must be cut off together with noise during denoising. In recent years, wavelet transform-based signal de-noising algorithms show a remarkable success (Donoho, 1995; Boccaletti, et al., 1997; Messer, et al., 2001; Du, et al., 2002). It's been successfully used in physics (Walczak and massart, 1997), seismic signal analysis (Haigh, et al., 2002), image compression and processing (Rahman and Hasan, 2003) and speech discrimination (Artursson and Holmberg, 2002) and many other fields dealing with digital signal analysis (Aradhya, et al., 2003). Through the local properties of the wavelet transform, with the help of wavelet packet decomposition, exact de-noising can be reached. But the de-noising threshold value is difficult to obtain in many cases because many factors can not be determined, especially the properties of the interfere signals. Usually the noise property is assumed at first to be a kind of noise with which people have already been familiar, in most case, the white Gaussian noise, then with such assumption, the de-noising threshold region can be decided easily. Obviously, if the assumption is not truly characteristic of this interference, mistakes will take place. In this paper, the interference noise is considered more complex than white Gaussian noise (Donoho, 1995) or any other kind of noise, it may be a mixture of several noises due to the complex resources of interference being, and the noise is overlapping with dynamic signal at the same time when experimental data are taken.

Nonlinear analysis algorithm has gradually become a powerful tool to explain the dynamic phenomena in gas-solid fluidized beds.

In this paper, the properties of "blank" signals were analyzed by wavelet transform and Fourier transforms methods. And the de-noising threshold values were obtained through improved Donoho's algorithm. Correlation dimensions and Kolmogorov entropy were calculated with de-noised data using time delay embedding method. Some meaningful results were obtained.

Theory

Discrete Wavelet Transform

Wavelet transform (WT) is a newly developed time-frequency analysis method that has been shown to be a potential tool in all the fields dealing with signal analysis and processing (Mallat, 1989; Chui, 1992). Discrete Wavelet Transform (DWT) was developed as an alternative approach to the Short Time Fourier Transform (STFT) to overcome the resolution problem. The wavelet analysis is

done in a similar way to the STFT analysis, in the sense that the signal is multiplied with a function (wavelet function) similar to the window function in the STFT, and the transform is computed separately for different segments of the time-domain signal. Contrast to Fourier transform, the width of the window is changed as the wavelet transform is computed for every signal spectral component, which is probably the most significant characteristic of the wavelet transform. The base WT window function is narrow at higher frequencies and broad at low frequencies. The signals that are encountered in practical applications often comprise high frequency components for short durations and low frequency components for long durations. DWT employs two sets of functions, as defined in the following, called scaling functions, $\phi(t)$, and wavelet functions, $\psi(t)$, both of which are associated with low-pass and high-pass filters, respectively.

$$\begin{aligned}\phi(t) &= \sqrt{2} \sum_{n=0}^N h_n \phi(2t-n) \\ \psi(t) &= \sqrt{2} \sum_{n=1-N}^1 g_n \phi(2t-n)\end{aligned}\quad (1)$$

where h_n and g_n are respectively low-pass filter and high-pass filter coefficients, which differentiates from different mother wavelet, and N is an odd integer. The original signal $x[n]$ is first passed through a half band high-pass filter g_n and a low-pass filter h_n . The procedure can mathematically be expressed as follows:

$$\begin{aligned}D^1(k) &= \sum_n x[n]g[2k-n] \\ A^1(k) &= \sum_n x[n]h[2k-n]\end{aligned}\quad (2)$$

where $D^1(k)$ and $A^1(k)$ are the outputs of the high-pass and low-pass filters, respectively, after subsampling by 2. For further decomposition, the following equations are obtained:

$$\begin{aligned}D^{j+1}(k) &= \sum_n A^j[n]g[2k-n] \\ A^{j+1}(k) &= \sum_n A^j[n]h[2k-n]\end{aligned}\quad (3)$$

where $j=0,1,2,\dots,J$. When j is equal to zero, the above equations become the first decomposition level, just as shown in Eq.2. The signal reconstruction can be presented as

$$A^{j-1}(n) = \sum_m h[2k-n]A^j(m) + \sum_m g[2k-n]D^j(m)\quad (4)$$

A^j and D^j lie in different frequency bands as given by $[0, 2^{-(j+1)}f_s]$ for A^j and $[2^{-(j+1)}f_s, 2^{-j}f_s]$ for D^j , where f_s is the sampling frequency.

In this work the Daubechies 4 was selected as the wavelet function for its simple and perfect reconstruction results (Daubechies, 1988 and 1992).

2 De-noising algorithm

In the last few years, there has been considerable interest in the use of wavelet transform for