

废加氢催化剂颗粒分级数值模拟研究

赵丽娟^{1,2}, 谭哲^{1,2}, 张晓光^{1,2}, 蒋国赛^{1,2}, 陶然^{1,2}, 潘德安^{2,3,4}

(1. 北京工业大学 循环经济研究院, 北京 100124; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124; 3. 重庆大学 煤矿灾害动力学与控制全国重点实验室, 重庆 400044; 4. 重庆大学 资源与安全学院, 重庆 400044)

摘要: 废加氢催化剂具有报废量大、颗粒完整度高等特性, 是再生催化剂载体的重要来源。现有废加氢催化剂回收技术大多关注其中的有价金属, 对于载体颗粒的回收研究较少。本研究针对条状废加氢催化剂颗粒难以通过传统筛分实现有效分级的关键问题, 创新性地提出采用流化床进行颗粒分级的策略。采用计算流体动力学(CFD)和离散单元模型(DEM)耦合模拟的研究方法, 结合响应面法(RSM)系统揭示了流化床分级的内在机理及工艺优化规律。研究表明, 流化床通过气固两相流态化作用可实现不同长径比颗粒的高效分级, 气体速度对分级效率的影响最为显著, 其次是进料流量, 进料口高度的影响相对较小。在一定的气体速度和进料口高度下, 存在进料流量阈值, 超过此值分级效率将会下降。通过建立 Box-Behnken 设计(BBD)模型, 确定当气体速度为 10.45 m/s, 进料流量为 7.50 t/h, 进料口高度为 3.50 m 时, 分级效率达到 100%。本研究阐明了流化床分级过程的多物理场耦合机制, 为废加氢催化剂回收过程中的载体颗粒预分级工艺提供了理论参考。

关键词: 废加氢催化剂; 回收; 分级; 数值模拟

中图分类号: X742 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1387-08

Numerical Simulation of Particle Classification for Spent Hydrogenation Catalyst

ZHAO Lijuan^{1,2}, TAN Zhe^{1,2}, ZHANG Xiaoguang^{1,2}, JIANG Guosai^{1,2}, TAO Ran^{1,2}, PAN De'an^{2,3,4}

(1. Institute of Circular Economy, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 4. College of Resources and Safety Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Spent hydrogenation catalysts are an important source of regeneration catalysts due to their large waste volume and high particle integrity. Most of the existing recovery technologies focusing on recovering valuable metals limit studies on the recovery of carrier particles. This study addresses the key challenge of ineffective classification of rod-shaped spent catalyst particles *via* traditional sieving due to their length-to-diameter ratios exceeding standard specifications. A fluidized bed classification process is innovatively proposed, and a coupled computational fluid dynamics (CFD) and discrete element method (DEM) simulation combined with response surface methodology (RSM) is employed to systematically elucidate the intrinsic mechanisms and optimization principles of fluidized bed classification. The results demonstrate that a fluidized bed enables efficient classification of particles with varying

收稿日期: 2025-01-18; 收到修改稿日期: 2025-04-15; 网络出版日期: 2025-05-09

基金项目: 宜春市重点研发项目(40009016202301)

Major Research and Development Program in Yichun City (40009016202301)

作者简介: 赵丽娟(1997-), 女, 博士研究生. E-mail: zhaolijuan97@163.com

ZHAO Lijuan (1997-), female, PhD candidate. E-mail: zhaolijuan97@163.com

通信作者: 张晓光, 研究员. E-mail: zhangxg@bjut.edu.cn; 潘德安, 教授. E-mail: pandean@bjut.edu.cn

ZHANG Xiaoguang, professor. E-mail: zhangxg@bjut.edu.cn; PAN De'an, professor. E-mail: pandean@bjut.edu.cn

aspect ratios *via* gas-solid fluidization. Gas velocity is identified as the dominant factor influencing classification efficiency, followed by feed flow, whereas inlet height exhibits a negligible impact. A critical feed flow threshold exists under specific gas velocity and inlet height; exceeding this threshold leads to a decline in classification efficiency. By establishing a Box-Behnken design (BBD) model, optimal conditions are identified as a gas velocity of 10.45 m/s, a feed flow of 7.50 t/h, and an inlet height of 3.50 m, achieving 100% classification efficiency. This study clarifies the multi-physics coupling mechanism in fluidized bed classification and provides theoretical guidance for pre-classification processes of carrier particles during spent hydrogenation catalyst recycling.

Key words: spent hydrogenation catalyst; recovery; classification; numerical simulation

随着石油催化工业的发展,加氢催化剂已广泛应用于原油精炼过程^[1-3]。在催化过程中,原油中含 Ni 和 V 的杂原子化合物、有机物以及沥青质分解会对催化剂产生不利影响,导致催化剂失活^[4-5]。目前,石油工业每年产生的废催化剂总量已超过 80 万吨,其中废加氢催化剂约 12 万吨^[4, 6]。废加氢催化剂主要由活性组分和氧化铝载体组成,含有大量有价值的金属(如 Mo、V、Ni、Al),因此具有重要的回收价值^[7-9]。此外,废加氢催化剂成分复杂,含有重金属、硫化物及其他有害物质^[10-11],具有资源与污染的双重特性^[12]。因此,对废加氢催化剂进行资源化回收具有重要意义。废加氢催化剂回收技术主要有火法^[13]、湿法^[14]和火法-湿法联合^[15]。其中火法回收能耗较高、回收产物经济性较低;湿法回收需要采用化学试剂进行预氧化,以回收废加氢催化剂中的金属硫化物,存在化学试剂用量大、产生大量废水等环境污染风险。火法-湿法联合回收兼具火法与湿法回收的优点,同时又巧妙地避免了传统火法和湿法的弊端,因此成为废加氢催化剂回收的主流方法。

现有废加氢催化剂回收技术主要集中于有价金属的提取^[16-19],对废加氢催化剂载体的回收研究较少。孙晓雪等^[20]采用氧化焙烧-碱浸-焙烧工艺回收废加氢催化剂中有价金属的同时,获得了商品级氧化铝载体。但是该工艺在载体再生过程中的多次高温焙烧增加了能源消耗和环境负担,且所获得的再生载体未能保持原有条状形态,难以进行原级资源化利用。Feng 等^[21]采用热解-氧化焙烧-浸出联合工艺可以提取废加氢催化剂中 Mo、Ni 和 V 以及保留条状氧化铝载体。但是该工艺未精准调控再生载体粒径,其难以被直接用于制备再生催化剂。废加氢催化剂颗粒通常呈条状,在使用过程中由于碰撞和磨损,条状颗粒的长度可能偏离成品催化剂所需的分布范围。因此,条状废加氢催化剂载体再生有必要经过分级以满足粒径要求。流化床可以利用流化气体实现不同长径比废加氢催化剂颗粒的分级,具

有高效、清洁的特点^[22-23]。随着数值算法和计算能力的提升,CFD 被广泛应用于工程研究与分析^[24-25]。Bai 等^[26]利用数值模拟方法研究了生物质混合物的混合与分离行为,为分离混合生物质颗粒提供了理论参考。Wang 等^[27]结合 CFD 与 DEM 分析了生物质在流化床中的流化过程,解释了颗粒停留时间随着入口气体浓度增加而缩短的机制。类似地,Kazemi 等^[28]采用 CFD-DEM 方法模拟了条状颗粒与球形颗粒的混合行为,结果表明增加条状颗粒的长度、长径比及体积分数会削弱颗粒的混合程度。He 等^[29]以条状颗粒流化床为典型案例,研究了不同流体网格尺度对流化床特性的影响。目前,废加氢催化剂载体的回收技术较少,并且废加氢催化剂颗粒通常呈条状,难以通过常规筛分装备进行颗粒分级,这制约了废加氢催化剂回收产业的进一步发展。流化床具有颗粒分级的技术优势,CFD-DEM 模拟方法兼具高效和可视化的特点,因此本研究提出采用数值模拟方法对流化床中条状废加氢催化剂颗粒分级进行研究。

本研究基于 CFD-DEM 模拟仿真,采用流化床进行条状废加氢催化剂颗粒分级研究,以直接一步获得满足行业标准的再生氧化铝载体。结合理论推导与模拟计算对模型进行验证,探讨气体速度、进料口高度及进料流量对分级效率的影响,并采用 RSM 分析各因素对分级效率的影响权重。本研究可为废加氢催化剂载体颗粒回收提供一定的理论指导,并为开发废加氢催化剂颗粒分级装备提供一定的技术参考。

1 数值计算模型

1.1 粗粒化模型

本研究采用 Rocky-DEM 与 CFD 耦合的粗粒化模型(CGM)对废加氢催化剂颗粒的分级过程进行研究。CGM 在节约计算资源的同时,能够保持较高的

计算精度, 被广泛应用于研究大型工业过程中流体-颗粒的相互行为^[30]。CGM 的特点在于使用粗粒子来代表原始废加氢催化剂颗粒, 每个粗粒子代表一组具有相同特性的微小颗粒。粗粒子的直径由原始废加氢催化剂颗粒的粒径和缩放因子(f_{CGM})决定, 其数值等于两者的乘积, 本研究中 f_{CGM} 取值为7^[30]。当将 Rocky-DEM 的 CGM 应用于 CFD 耦合模拟时, 需要进行修正以准确地模拟流体-颗粒相互作用行为。修正原则为原始流体-颗粒系统的一些基本特征应保留在使用 CGM 的放大系统上。应用 CGM 时保持不变的基本特征包括: 1) 动量传递守恒, 2) 通过颗粒固定床流动的总压降相同, 3) 能量传递守恒。修正后的主要方程^[23, 31]列于补充材料表 S1。本研究中所用符号的命名详见表 S2。

1.2 数学模型

废加氢催化剂颗粒呈条状, 根据非球形颗粒的等体积当量公式(式(1))计算其球形等效直径, 结果如表 S3 所示。

$$d_p = (6V_{\text{HDS}} / \pi)^{1/3} \quad (1)$$

式中, V_{HDS} 表示废加氢催化剂颗粒的实际体积(m^3); d_p 表示球形等效直径(m)。

在流化床中, 废加氢催化剂颗粒受到重力(G)、曳力(F_D)和浮力的作用。由于废加氢催化剂颗粒的密度远大于空气, 因此可以忽略浮力。重力和曳力的计算公式分别如式(2)和式(3)所示。

$$G = -mg \quad (2)$$

$$F_D = 0.5C_D\rho_g A_p (v_g - v_p)^2 \quad (3)$$

式中, m 是废加氢催化剂颗粒的质量(kg); g 是重力加速度(m/s^2); C_D 是阻力系数; ρ_g 是空气的密度(kg/m^3); A_p 是颗粒在气流场中的受风面积(m^2); v_g 是空气的速度(m/s); v_p 是颗粒的速度(m/s)。

根据气流场中的受力平衡原则, 废加氢催化剂颗粒的动力学方程可以表示为式(4):

$$ma = m(dv_p / dt) = F_D + G \quad (4)$$

式中, a 为加速度(m/s^2); t 为时间(s)。

在 i 秒时, 加速度 a_i 、颗粒速度 v_{pi} 以及颗粒与进料口的距离 l_i (向上为正方向) 分别为:

$$a_i = (F_D + G) / m = (1 / 2m)C_D\rho_g A_p (v_{gi} - v_{pi})^2 - g \quad (5)$$

$$v_{pi} = v_{p(i-1)} + a_{(i-1)}t \quad (6)$$

$$l_i = l_{i-1} + v_{p(i-1)}t + 0.5a_{(i-1)}t^2 \quad (7)$$

当 i 秒的加速度为 0 时, 颗粒以恒定速度运动。

因此, 式(5)可转换为式(8):

$$a_i = (F_D + G) / m =$$

$$(1 / 2m)C_D\rho_g A_p (v_{gi} - v_{pi})^2 - g = 0 \quad (8)$$

那么, 在 i 秒时颗粒以恒定速度运动的条件是气体速度 v_{gi} 与颗粒速度 v_{pi} 之差保持不变, 如式(9)所示:

$$v_{gi} - v_{pi} = (2mg / C_D\rho_g A_p)^{0.5} \quad (9)$$

当 v_{pi} 等于 0 时, 此时对应的气体速度为临界气体速度, 如式(10)所示:

$$v_{gi} = (2mg / C_D\rho_g A_p)^{0.5} \quad (10)$$

根据表 S3 和式(10), 颗粒分级所需的临界气体速度如表 S4 所示。

1.3 物理参数

流化床模型如图 1(a)所示, 床高为 8.8 m, 直径为 1.6 m。由于使用颗粒直径 2~5 倍的 CFD 网格尺寸可以获得最佳的模拟结果^[32-33], 因此以流化床中颗粒的平均尺寸为参考, 通过网格独立性验证确定了合适的网格数量(图 S1)。图 1(b)为网格划分结果。

1.4 分级标准

为了确保废加氢催化剂颗粒在后续再生过程中的完整性, 根据现行团体标准(T/CSTM 00528—2022 和 T/CSTM 00525—2022), 经过球形等效后的颗粒直径应大于 1.50 mm。

2 结果与讨论

2.1 模型验证

在模拟研究不同因素对分级效果的影响之前, 将理论推导结果与模拟仿真结果进行相互验证, 以保证结果的可靠性。由表 S4 可知, 要想保证直径大于 1.50 mm 的颗粒被流化气体带出, 所需要的临界气体速度为 9.25 m/s。因此, 在理论推导过程中设置

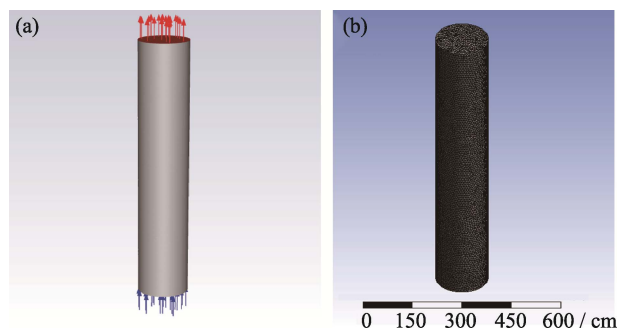


图 1 (a)流化床模型以及(b)网格划分

Fig. 1 (a) Model and (b) mesh of fluidized bed

进气速度为临界速度 9.25 m/s, 并在 Ansys Fluent 中获取不同截面风速, 每隔 0.1 m 监测一次截面中点风速, 如图 S2 所示。利用式(5)~式(7)对待分级细颗粒($d_p=0.29$ mm)、待分级粗颗粒($d_p=2.19$ mm)两种典型颗粒在不同位置的受力进行分析, 并随时间迭代, 理论推导结果如图 2(a₁, b₁)所示。在模拟仿真验证过程中, 同样设置气体速度为临界速度 9.25 m/s, 废加氢催化剂颗粒温度为 300 K, 进料量为 1.25 t/h, 进料口高度为 3.50 m, 模拟分析的具体边界条件见表 S5。当气体进入 1 s 后颗粒从距离炉底 3.50 m(距离炉顶 5.30 m)的位置开始释放, 模拟仿真结果如图 2(a₂, b₂)所示。

理论推导结果表明 $d_p=0.29$ mm 的颗粒在 1.1 s 时的运动路程大于 5.50 m(图 2(a₁)), 此时已开始被吹出流化床。模拟计算结果也显示 $d_p=0.29$ mm 的颗粒在总模拟时间为 2.1 s 时(此时颗粒运动 1.1 s)从流化床顶部被吹出(图 2(a₂))。同样地, $d_p=2.19$ mm 的颗粒在 2.5 s 时的运动路程大于 3.50 m(图 2(b₁)), 即此刻已到达流化床底部。而模拟计算结果同样显示在总模拟时间为 3.5 s 时(此时颗粒运动 2.5 s), $d_p=2.19$ mm 的粗颗粒到达炉底(图 2(b₂))。

理论推导与模拟仿真结果高度一致, 充分说明了模拟计算模型的准确性。本研究所建立的计算模

型也可对相关工业过程建模提供借鉴与参考。

如图 3 所示, 流化分级床湍流边界层中的气体速度较大, 细颗粒可以在曳力的作用下被带离流化床^[34], 这表明流化床具有良好的颗粒分级潜力。

2.2 单因素分析

通过改变气体速度、进料口高度和进料流量三个因素, 优化了分级效率。总模拟时间设为 40 s, 以提供充足的分级时间, 边界条件如表 S5 所示。流化床被分为产品收集区和颗粒分级区, 如图 S3 所示。分级效率 λ 定义为式(11):

$$\lambda = (N_1 / N_2) \times 100\% \quad (11)$$

式中, N_1 是第 40 s 时 d_p 大于 1.50 mm 的颗粒数; N_2 是流化床中废加氢催化剂颗粒的总数。

2.2.1 气体速度

图 4(a₁)为不同气体速度(9.25、9.45、9.65、9.85、10.05、10.25 和 10.45 m/s)对分级效率的影响, 当气体速度为 9.25 m/s 时, 分级效率仅为 58.23%。当气体速度逐渐增加到 10.45 m/s 时, 分级效率达到 100%。这是由于随着气体速度的增加, 曳力逐渐增大。如图 4(a₂)所示, 随着气体速度的增加, 粒径小于 1.50 mm 的颗粒不再进入产品收集区, 因此分级效率显著提高。

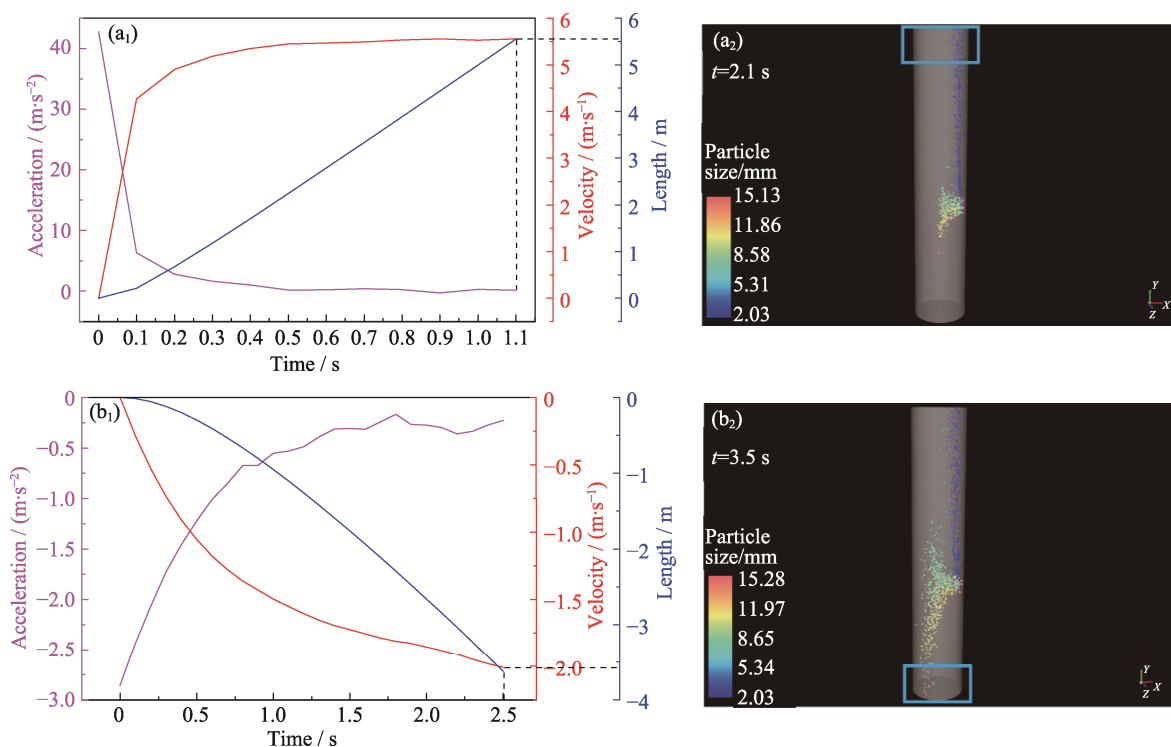


图 2 (a₁, b₁)理论推导与(a₂, b₂)模拟仿真结果分析

Fig. 2 Analysis of (a₁, b₁) theoretical derivation and (a₂, b₂) simulation
(a₁, a₂) $d_p=0.29$ mm; (b₁, b₂) $d_p=2.19$ mm. Colorful figures are available on website

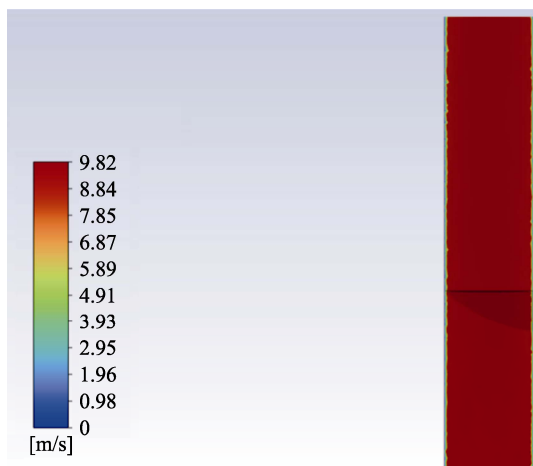


图 3 流化床中的气体速度分布
Fig. 3 Gas velocity distribution in fluidized bed
Colorful figure is available on website

2.2.2 进料口高度

图 4(b₁)为进料口高度对分级效率的影响, 当进料口高度从 1.50 m 增加到 4.50 m 时, 分级效率始终保持在 100%。尽管随着进料口高度增加, 颗粒到达炉顶的时间缩短, 但是在一定的分级时间(40 s)内, 足够的气体速度产生的强大曳力可将不同进料口高度释放的细颗粒均带到炉顶, 从而大大削弱了进料口高度对分级效率的影响。如图 4(b₂)所示, 在不同的进料口高度下, 产品收集区内颗粒的最小粒径

均大于 1.50 mm。

2.2.3 进料流量

图 4(c₁)研究了进料流量(1.25、2.50、3.75、5.00、6.25 和 7.50 t/h)对废加氢催化剂颗粒分级效率的影响。在 10.45 m/s 气体速度条件下, 即使在较大进料流量(6.25 t/h)下也能实现 100%的分级效率。然而, 当进料流量增加到 7.50 t/h 时, 分级效率开始下降。这是由于随着颗粒数量的增加, 废加氢催化剂颗粒之间的碰撞使细颗粒上升运动受到阻力^[35]。如图 4(c₂)所示, 当进料流量为 7.50 t/h 时, 一些粒径小于 1.50 mm 的颗粒落入产品收集区, 从而导致分级效率下降, 这表明在一定的速度条件和进料口高度下, 存在最大的进料流量, 超过此值分级效率将会下降。

2.3 响应面分析

如表 S6 所示, 为探究各因素对分级效率的相互作用, 采用 RSM 中的 BBD 模型进行了三因素三水平的仿真设计^[35]。响应面设计及仿真结果如表 S7 所示。

2.3.1 回归模型方差分析

根据仿真结果, 得到气体速度(A)、进料口高度(B)和进料流量(C)三个因素与分级效率之间的关系^[36-37], 如式(12)所示。

$$\lambda = 100 + 11.08A + 0.725B - 0.21C - 1.45AB + 0.424C - 11.08A^2 + 0.2175B^2 - 0.2175C^2 \quad (12)$$

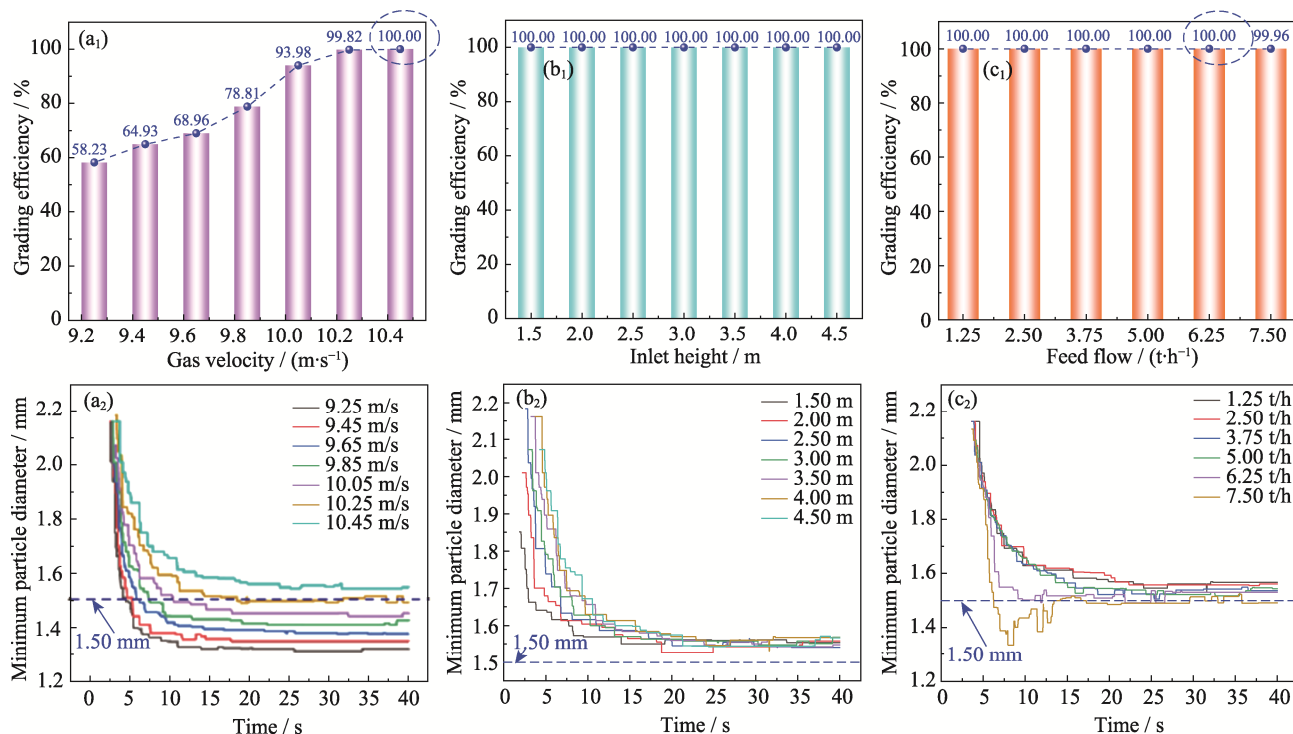


图 4 (a₁, a₂)气体速度、(b₁, b₂)进料口高度和(c₁, c₂)进料流量对(a₁, b₁, c₁)分级效率以及(a₂, b₂, c₂)产品收集区最小粒径的影响
Fig. 4 Effects of (a₁, a₂) gas velocity, (b₁, b₂) inlet height, and (c₁, c₂) feed flow on (a₁, b₁, c₁) grading efficiency and (a₂, b₂, c₂) minimum particle diameter in the product collection section

Colorful figures are available on website

对多项式方程中的系数进行显著性分析,以确定模型的准确性,如表 S8 所示。相关系数 R^2 越接近 1.00, 模型预测结果越准确^[38]。同时, 变异系数 (CV) 较小, 为 0.8860, 说明结果具有可重复性且平均变化幅度较低。表 S9 为本研究中仿真结果的方差分析。结果显示, 分级效率的二次多项式回归模型的 F 值为 239.00, P 值小于 0.0001, 表明模型拟合良好且精度较高^[39]。当每个因素及其交互项的 F 值小于 0.05 时, 这些因素被认为显著影响仿真结果。各影响因素的显著性大小为 $A > A^2 > AB > B > AC > C > B^2 = C^2 > BC$, 其中气体速度对分级效率的影响更为显著。交互作用项结果表明, AC 发生协同效应, 而 AB 和 BC 发生拮抗效应。

2.3.2 响应面模型验证

此外, 通过残差分析确定响应面模型的准确性, 如图 5 所示。图 5(a) 中的残差图大致呈线性分布特征, 表明误差项是独立的^[40]。图 5(b, c) 分别显示了残差点在 $-4.81963 \sim 4.81963$ 范围内的随机分布, 表明误差项的变化基本一致。从图 5(d) 可以看出, 预测值与实际值大部分沿直线对齐, 表明预测值与实际值高度吻合。

2.3.3 各因素交互影响分析

图 6(a₁, a₂) 为进料流量为 7.50 t/h 时, 气体速度

和进料口高度对分级效率影响的响应面图和等高线图。气体速度在 9.85~10.45 m/s 范围内时, 分级效率随着气体速度的提高而增大。气体速度在 10.45~11.05 m/s 范围内时, 分级效率变化较小, 且能够稳定在 100%。随着进料口高度的增加, 分级效率呈现轻微上升趋势。气体产生的曳力是炉内粒径小于 1.50 mm 颗粒被带出的主要原因, 因此随着进料口高度的增加, 颗粒到达炉顶的时间缩短。但是在足够长的分级时间(40 s)内甚至在作业时间更长的工业化生产过程中, 进料口高度对分级效率的影响已被大大削弱。

图 6(b₁, b₂) 显示了进料口高度为 3.50 m 时, 气体速度和进料流量对分级效率影响的响应面图和等高线图。由图可知, 分级效率随着气体速度的增加呈上升趋势, 而随着进料流量的增加呈轻微下降趋势。从两因素交互影响来看, 气体速度对废加氢催化剂颗粒的分级效率影响更大。在一定的进料流量范围内, 炉内气流可将待分级颗粒完全吹出。但是当增加到一定进料流量时, 炉内颗粒碰撞作用增加, 流化风对颗粒的携带能力受到颗粒间相互作用的影响, 难以将所有粒径小于 1.50 mm 的颗粒吹出, 即此时进料流量对分级效率的负面影响开始显现。

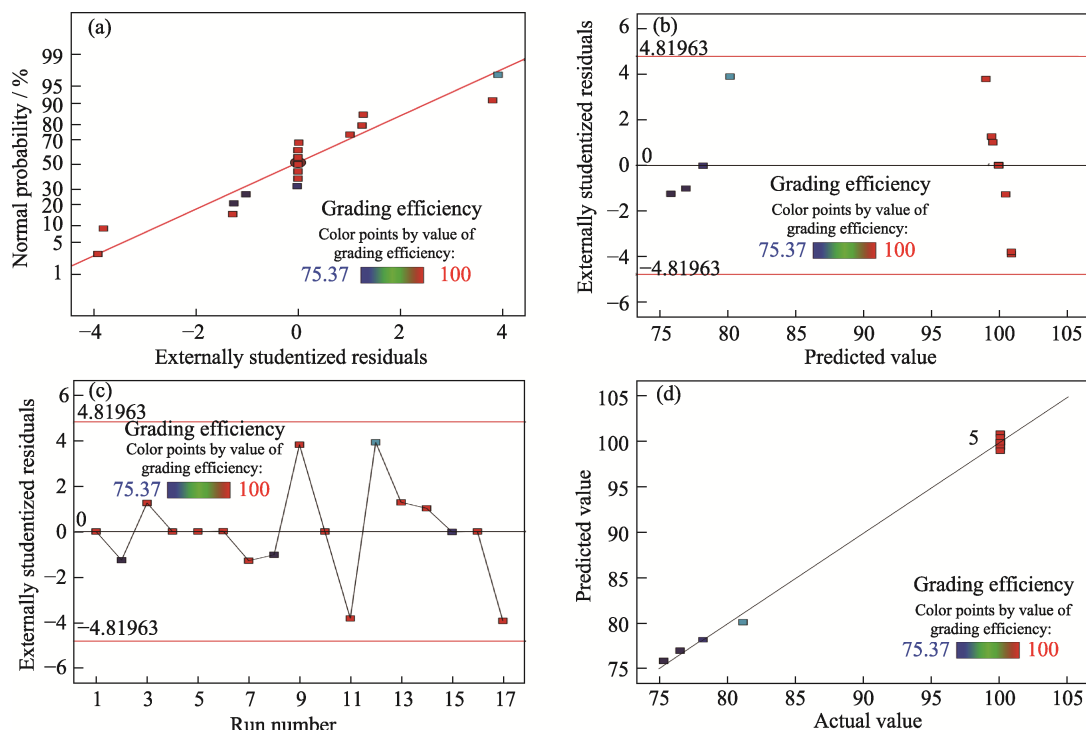


图 5 模型残差分析

Fig. 5 Model residual analysis

(a) Normal probability versus externally studentized residual; (b) Externally studentized residual versus predicted value; (c) Externally studentized residual versus run number; (d) Predicted value versus actual value.

Colorful figures are available on website

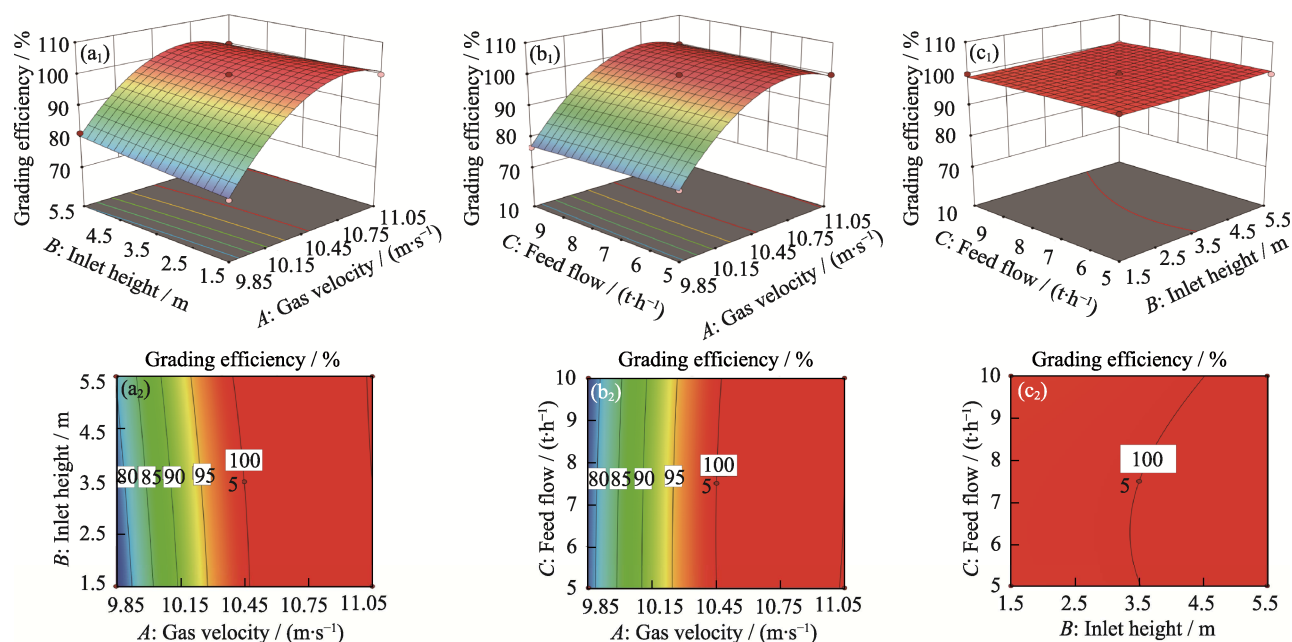


图 6 响应面分析

Fig. 6 Response surface analysis

(a₁, a₂) Factors gas velocity *A* and inlet height *B*; (b₁, b₂) Factors gas velocity *A* and feed flow *C*; (c₁, c₂) Factors inlet height *B* and feed flow *C*; (a₁, b₁, c₁) Response surface; (a₂, b₂, c₂) Contour plots. Colorful figures are available on website

图 6(c₁, c₂)显示了在气体速度为 10.45 m/s 时, 进料口高度和进料流量对分级效率的影响。从图中可以看出, 随着进料口高度和进料流量的增加, 曲线呈现平稳趋势, 表明分级效率变化较小。这主要是因为 10.45 m/s 的较大风速下, 炉内待分级颗粒均能够被足够的曳力带出, 此时进料口高度和进料流量对分级效率的影响较弱。

因此, 在所考察的因素中, 气体速度、进料流量和进料口高度都影响分级效率的响应值。其中, 气体速度对分级效率的影响最为显著, 其次是进料流量, 进料口高度的影响相对较小。

2.3.4 优化和验证过程

为了验证响应面法设计和模型的可靠性, 选择了 RSM 推荐的一组最优工艺条件(气体速度 10.45 m/s, 进料口高度 3.50 m, 进料流量 7.50 t/h)进行验证。在该工艺条件下, 分级效率达到 100%, 与预测值一致, 表明本研究的设计和模型具有较高的可靠性。

3 结论

针对传统筛分法无法高效分级条状废加氢催化剂载体颗粒的难题, 本研究提出基于流化床的气固两相分级技术。通过 CFD-DEM 耦合模拟与 RSM 揭示了流化床分级机理, 明确了气体速度、进料流量及进料口高度对颗粒分级效率的关联性。

研究表明, 气体速度对分级效率的影响最为显著, 其次是进料流量, 进料口高度的影响相对较小。当气体速度与进料口高度固定时, 进料流量存在临界阈值, 超过阈值将导致分级效率下降。在 RSM 优化工艺条件下, 当气体速度为 10.45 m/s, 进料口高度为 3.50 m, 进料流量为 7.50 t/h 时, 分级效率达到 100%。

本研究阐明了流化床分级过程的多物理场耦合机制, 建立了工艺参数与分级效率的定量关系模型, 为废加氢催化剂载体颗粒的预分级工艺提供了理论依据, 有助于提升废催化剂资源化技术的工程应用潜力。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250027> 查看。

参考文献:

- [1] TRAN T T, LEE M S. Separation of Mo(VI), V(V), Ni(II), Al(III) from synthetic hydrochloric acidic leaching solution of spent catalysts by solvent extraction with ionic liquid. *Separation and Purification Technology*, 2020, **247**: 117005.
- [2] VALVERDE I M, PAULINO J F, AFONSO J C. Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**(2/3): 310.
- [3] WANG W Q, ZHANG L, HAN Y, et al. Cleaner recycling of spent Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst based on mineral phase reconstruction. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **232**: 266.

- [4] WANG J Z, WANG S N, OLAYIWOLA A, *et al.* Recovering valuable metals from spent hydrosulfurization catalyst via blank roasting and alkaline leaching. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **416**: 125849.
- [5] LIANG X, TANG J J, LI L S, *et al.* A review of metallurgical processes and purification techniques for recovering Mo, V, Ni, Co, Al from spent catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **376**: 134108.
- [6] 窦中堃, 张家靓, 陈永强, 等. 废加氢催化剂熔炼合金酸浸液中钼、镍萃取分离研究. 有色金属科学与工程, 2024, **15**(1): 1.
- [7] ARSLANOĞLU H, YARAŞ A. Recovery of molybdenum, cobalt and nickel from spent hydrosulfurization catalyst through oxidizing roast followed by sodium persulfate leaching. *Sustainable Materials and Technologies*, 2021, **28**: e00286.
- [8] BARIK S P, PARK K H, PARHI P K, *et al.* Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrosulfurization catalyst with sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 2012, **111**: 46.
- [9] HE R Y, LI D, YANG K P, *et al.* Process optimization and modeling of recycling Mo (VI) from spent Mo-Fe₂O₃/Al₂O₃ catalyst by roasting with sodium carbonate using response surface methodology (RSM). *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, **87**: 105162.
- [10] CAI Y Y, MA L W, XI X L, *et al.* Comprehensive recovery of metals in spent Ni-Mo/γ-Al₂O₃ hydrofining catalyst. *Hydrometallurgy*, 2022, **208**: 105800.
- [11] CHEN B X, DU H, GUO Y N, *et al.* Recovering valuable metals from spent hydrosulfurization catalysts by co-leaching, dissociation, and stepwise precipitation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11**(2): 109365.
- [12] LI H L, FENG Y L, WANG H J, *et al.* Separation of V (V) and Mo (VI) in roasting-water leaching solution of spent hydrosulfurization catalyst by co-extraction using P507 - N235 extractant. *Separation and Purification Technology*, 2020, **248**: 117135.
- [13] KAR B B. Carbothermic reduction of hydro-refining spent catalyst to extract molybdenum. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, **75**(3/4): 249.
- [14] PARK K H, MOHAPATRA D, REDDY B R. Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **138**(2): 311.
- [15] ARSLANOĞLU H. Selective recovery of molybdenum from petroleum industry waste spent hydrosulfurization Mo-Co-Ni/Al₂O₃ catalyst in the presence of ammonia: process optimization and kinetic studies. *Petroleum Chemistry*, 2021, **61**(2): 198.
- [16] CHEN B X, DU H, WANG J Z, *et al.* A novel method to leach vanadium, molybdenum and nickel from spent hydrosulfurization catalysts using hydroxyl radicals (HO•) in Fe₂O₃-assisted oxygen microbubble process. *Hydrometallurgy*, 2024, **223**: 106225.
- [17] CHEN R R, FENG C L, TAN J, *et al.* Stepwise separation and recovery of molybdenum, vanadium, and nickel from spent hydrogenation catalyst. *Hydrometallurgy*, 2022, **213**: 105910.
- [18] CHEN Y, FENG Q M, SHAO Y H, *et al.* Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, **79**(1): 42.
- [19] GAO B Y, JIANG H H, ZENG M, *et al.* High-efficiency recycling method for Mo and Ni from spent catalyst via soda roasting and solvent extraction. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **367**: 132976.
- [20] 孙晓雪, 王德举, 王宁, 等. 碱性水热法浸出处理废弃钴钼加氢催化剂. 化学反应工程与工艺, 2023, **39**(2): 126.
- [21] FENG C L, ZHANG C, YUAN S H, *et al.* Sustainable recovery of surface-deposited oils and valuable metals from uncrushed spent hydroprocessing catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **338**: 130564.
- [22] ZHOU C J, SU J, JIANG X H, *et al.* Numerical simulation and experimental verification for the sorting behaviors of mixed biomass particles in a novel Z-shaped fluidized bed. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **441**: 136109.
- [23] LU S, LAN B, XU J, *et al.* Optimization of multiple-chamber fluidized beds using coarse-grained CFD-DEM simulations: regulation of solids back-mixing. *Powder Technology*, 2023, **428**: 118886.
- [24] WANG T, WANG P, YIN Z Y, *et al.* Hydro-mechanical analysis of particle migration in fractures with CFD-DEM. *Engineering Geology*, 2024, **335**: 107557.
- [25] ELASWAD R, EL-SHEIMY N, MOHAMAD A. Trajectory dynamics of particles in accelerated toroidal pipe: a computational study using CFD-DPM simulations. *Journal of Computational Science*, 2024, **78**: 102285.
- [26] BAI W, KELLER N K G, HEINDEL T J, *et al.* Numerical study of mixing and segregation in a biomass fluidized bed. *Powder Technology*, 2013, **237**: 355.
- [27] WANG S, SHEN Y S. CFD-DEM study of biomass gasification in a fluidized bed reactor: effects of key operating parameters. *Renewable Energy*, 2020, **159**: 1146.
- [28] KAZEMI S, ZARGHAMI R, MOSTOUFI N, *et al.* CFD-DEM mixing of rod-like and spherical particles in fluidized beds. *Powder Technology*, 2024, **442**: 119847.
- [29] HE L P, LIU Z X, ZHAO Y Z. Study on a semi-resolved CFD-DEM method for rod-like particles in a gas-solid fluidized bed. *Particuology*, 2024, **87**: 20.
- [30] ZHAO L J, TAN Z, ZHANG X G, *et al.* Study on fluidized roasting of spent hydrosulfurization catalysts in large-scale industrial boiling furnace by CFD simulation. *Energy*, 2024, **302**: 131818.
- [31] LEE S J, AHN H S, LEE J H, *et al.* Granule efficiency evaluation process using two-way CFD-DEM coupling analysis. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **498**: 155123.
- [32] XIE Z Z, SHEN Y S, TAKABATAKE K, *et al.* Coarse-grained DEM study of solids sedimentation in water. *Powder Technology*, 2020, **361**: 21.
- [33] YANG X L, WANG S B, YANG J T, *et al.* Study on heterogeneous gas-solid structure and interparticle collision behavior in a vibrated fluidized bed of Geldart D particles using CFD-DEM simulations. *Powder Technology*, 2023, **427**: 118691.
- [34] ZHU L T, HE J F, YANG B. Ultrasound-enhanced separation characteristics of gas-solid fluidized bed for fine-grained fluorite ore. *Advanced Powder Technology*, 2024, **35**(1): 104293.
- [35] PINHEIRO D R, DE F NEVES R, PAZ S P A. A sequential Box-Behnken design (BBD) and response surface methodology (RSM) to optimize SAPO-34 synthesis from Kaolin waste. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, **323**: 111250.
- [36] ARABKHANI P, ASFARAM A, ATEIA M. Easy-to-prepare graphene oxide/sodium montmorillonite polymer nanocomposite with enhanced adsorption performance. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, **38**: 101651.
- [37] BAGHERI R, GHAEDI M, ASFARAM A, *et al.* RSM-CCD design of malachite green adsorption onto activated carbon with multimodal pore size distribution prepared from *Amygdalus scoparia*: kinetic and isotherm studies. *Polyhedron*, 2019, **171**: 464.
- [38] CHEN A R, WANG S X, ZHANG L B, *et al.* Optimization of the microwave roasting extraction of palladium and rhodium from spent automobile catalysts using response surface analysis. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, **143**: 18.
- [39] CHEN Z Y, NIU B, ZHANG L G, *et al.* Vacuum pyrolysis characteristics and parameter optimization of recycling organic materials from waste tantalum capacitors. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **342**: 192.
- [40] YUAN Y Z, ZHANG Y M, LIU T, *et al.* Optimization of microwave roasting-acid leaching process for vanadium extraction from shale via response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **234**: 494.

补充材料

废加氢催化剂颗粒分级数值模拟研究

赵丽娟^{1,2}, 谭哲^{1,2}, 张晓光^{1,2}, 蒋国赛^{1,2}, 陶然^{1,2}, 潘德安^{2,3,4}

(1. 北京工业大学 循环经济研究院, 北京 100124; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124; 3. 重庆大学 煤矿灾害动力学与控制全国重点实验室, 重庆 400044; 4. 重庆大学 资源与安全学院, 重庆 400044)

表 S1 粗粒化 CFD-DEM 方法中的主要方程

Table S1 Main equations in coarse-grained CFD-DEM method

Average mass conservation equation:

$$\partial(\alpha_g \rho_g) / \partial t + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g) = 0$$

Average momentum conservation equation:

$$\partial(\alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g) / \partial t + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g \mathbf{v}_g) = -\alpha_g \nabla P + \nabla \cdot (\alpha_g \boldsymbol{\tau}_g) + F_{p \rightarrow g} + \alpha_g \rho_g \mathbf{g}$$

Velocity vector of the gas phase:

$$\boldsymbol{\tau}_g = \mu_g (\nabla \mathbf{v}_g + \nabla \mathbf{v}_g^T) - 2/3 \cdot (\nabla \cdot \mathbf{v}_g) \mathbf{I}$$

Gas phase density:

$$\rho_g = P_g M / R_g T$$

Momentum source term interacting with the particle phase:

$$F_{p \rightarrow g} = - \sum_{p=1}^n F_{g \rightarrow p} / V_C$$

Force generated by the gas phase on the particles:

$$F_{g \rightarrow p} = F_D + F_{\nabla P}$$

Pressure gradient force $F_{\nabla P}$:

$$F_{\nabla P} = -V_p \nabla P$$

Drag force calculation when using CGM:

$$F_{D,CGM} = 1/2 \cdot (f_{CGM}^3 C_D \rho_g A^+ |\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_p| (\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_p))$$

Where C_D is the drag coefficient, expressed as:

$$C_D = \psi C_{D1} + (1 - \psi) C_{D2}$$

Where ψ is the mixing parameter, calculated by:

$$\psi = 1 / \pi \cdot \tan^{-1} [150 \cdot 1.75 (0.8 - \alpha_g)] + 0.5$$

Where C_{D1} is expressed as:

$$C_{D1} = 200 \alpha_p / \alpha_g \phi^2 Re + 7/3 \phi$$

Where ϕ is the sphericity of the particles, defined as:

$$\phi = A_{sph} / A_p$$

Where C_{D2} is expressed as:

$$C_{D2} = \alpha_g^{-1.65} \max \{ 24 / \alpha_g Re_p \cdot [1 + 0.15 (\alpha_g Re_p)^{0.687}], 0.44 \}$$

Particle relative Reynolds number Re_p when using CGM:

$$Re_{p,CGM} = \rho_g |\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_g| d_{p,CGM} / f_{CGM} \mu_g$$

表 S2 符号命名

Table S2 Nomenclature of the symbols

Symbol	Physical significance
g	Gas phase
p	Particle phase
α_p	Concentration of the particulate phase
ρ_g	Density of the gas phase
ρ_p	Density of the particulate phase
$\mathbf{v}_g$	Velocity vector of the gas phase
$\mathbf{v}_p$	Velocity vector of the particulate phase
τ_g	Viscous stress tensor of the gas phase
T	Temperature of the gas phase
$\mathbf{I}$	Identity matrix
P_g	Pressure of the gas
n	Number of particles inside the computational cell volume
V_C	Computational cell volume
$F_{p \rightarrow g}$	Force generated by the particles on the gas phase
$F_{g \rightarrow p}$	Force generated by the gas phase on the particulate phase
F_D	Drag force
$F_{\nabla P}$	Pressure gradient force
V_p	Volume of the particle
∇P	Local pressure gradient
A'	Projected particle area in the flow direction
f_{CGM}	Scale factor of the coarse particle
$F_{D,CGM}$	Drag force of the coarse particle
C_D	Drag coefficient
ψ	Mixing parameter
ϕ	Sphericity of the particles
A_{sph}	Surface area of a sphere with the same volume as the particle
A_p	Actual surface area of the particle
$Re_{p,CGM}$	Particle relative Reynolds number of the coarse particle
$d_{p,CGM}$	Diameter of the coarse particle
μ_g	Viscosity of gas phase
d_p	Spherical equivalent diameter of the particle
V_{HDS}	Volume of the spent hydrogenation (HDS) catalyst rod particle
t	Graded time of the spent HDS catalyst particles
G	Gravity of the spent HDS catalyst particles
m	Mass of the spent HDS catalyst particles
g	Acceleration due to gravity
a	Acceleration of the particle
v_{pi}	Velocity of a particle dropped from the inlet at i second
v_{gi}	Cross-sectional gas velocity at i second
a_i	Acceleration of a particle dropped from the inlet at i second
l_i	Distance of a particle dropped from the inlet at i second
λ	Gradation efficiency
N_1	Number of the spent HDS catalyst particles with a diameter greater than 1.5 mm in the product collection section
N_2	Total number of spent HDS catalyst particles in the product collection section

表 S3 颗粒的组成

Table S3 Composition of particles

Diameter/mm	Percentage/%
0.29	1.00
1.14	3.04
1.44	35.50
1.65	34.28
1.82	14.81
1.96	6.03
2.08	3.45
2.19	1.89

表 S4 颗粒分级所需的临界气体速度

Table S4 Critical gas velocity required for particle gradation

Diameter/mm	Velocity/(m·s ⁻¹)
1.14	8.23
1.44	9.25
1.65	9.90
1.82	10.39
1.96	10.79
2.08	11.11
2.19	11.40

表 S5 流化床模型验证的边界条件

Table S5 Boundary conditions of model validation for the fluidized graded bed

Physical property	Value
f_{CGM}	7
Particle temperature	300 K
Gas velocity	9.25 m/s
Feed flow	1.25 t /h
Inlet height	3.50 m

表 S6 BBD 的三因素三水平设计

Table S6 Three-factor and three-level for BBD

Independent variable	Unit	Symbol	Factor level		
			-1	0	-1
Gas velocity	m/s	A	9.85	10.45	11.05
Inlet height	m	B	1.5	3.5	5.5
Feed flow	t/h	C	5	7.5	10

表 S7 分级效率的 RSM 设计与仿真结果

Table S7 Design and simulation results of RSM of grading efficiency

NO.	Independent variable			Response value
	Gas velocity, $A/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	Inlet height, B/m	Feed flow, $C/(\text{t}\cdot\text{h}^{-1})$	Grading efficiency, $\lambda/\%$
1	10.45	3.5	7.5	100
2	9.85	1.5	7.5	75.37
3	11.05	5.5	7.5	100
4	10.45	3.5	7.5	100
5	10.45	3.5	7.5	100
6	11.05	3.5	10	100
7	10.45	5.5	10	100
8	9.85	3.5	10	76.56
9	10.45	1.5	10	100
10	10.45	3.5	7.5	100
11	10.45	5.5	5	100
12	9.85	5.5	7.5	81.17
13	10.45	1.5	5	100
14	11.05	3.5	5	100
15	9.85	3.5	5	78.24
16	10.45	3.5	7.5	100
17	11.05	1.5	7.5	100

表 S8 模型拟合

Table S8 Model fit statistics

Standard deviation	Mean	Coefficient of variance/%	R^2	Adj. R^2	Pred. R^2	Adeq Precision
0.8397	94.78	0.8860	0.9968	0.9926	0.9481	38.9173

表 S9 回归方程方差

Table S9 ANOVA results of the regression equation

Source	Coefficient estimate	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	<i>F</i> value	<i>P</i> value
Model	—	1516.81	9	168.53	239.00	<0.0001
<i>A</i>	11.0825	982.57	1	982.57	1393.37	<0.0001
<i>B</i>	0.725	4.21	1	4.21	5.96	0.0446
<i>C</i>	-0.21	0.3528	1	0.3528	0.5003	0.5022
<i>AB</i>	-1.45	8.41	1	8.41	11.93	0.0106
<i>AC</i>	0.42	0.7056	1	0.7056	1	0.3505
<i>BC</i>	-8.71×10^{-16}	0	1	0	0	1
<i>A</i> ²	-11.0825	517.14	1	517.14	733.35	<0.0001
<i>B</i> ²	0.2175	0.1992	1	0.1992	0.2825	0.6115
<i>C</i> ²	-0.2175	0.1992	1	0.1992	0.2825	0.6115

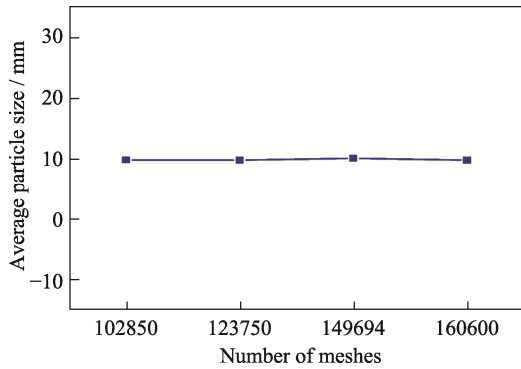


图 S1 网格独立性验证

Fig. S1 Grid independence verification

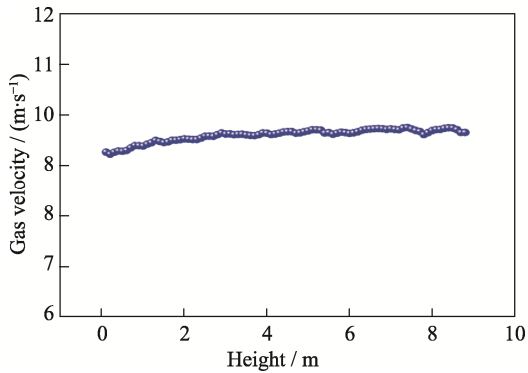


图 S2 每隔 0.1 m 截面的中点风速

Fig. S2 Midpoint gas velocity of the section every 0.1 m

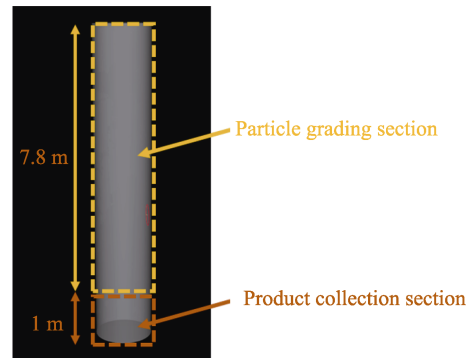


图 S3 流化床的产品收集区和颗粒分级区

Fig. S3 Product collection section and particle grading section of the fluidized bed