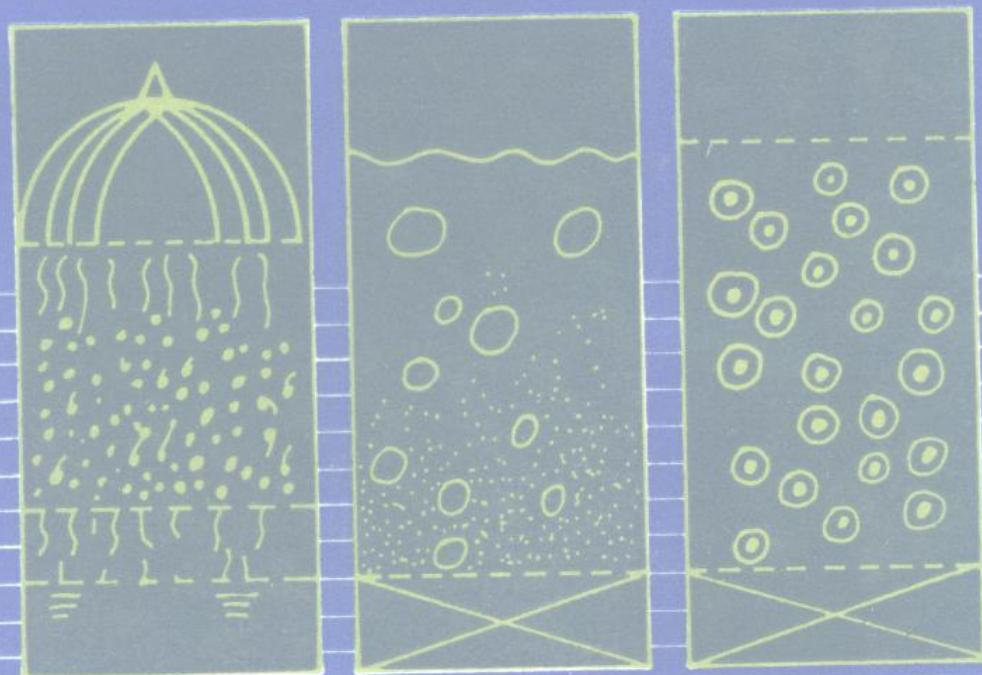


(美) L. S. 范 著

气液固流态化工程

141



中國石化出版社

气液固流态化工程

〔美〕 L.-S. 范 著

蔡 平 俞芷青 金 涌 等译

蔡 平 校

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书为系统介绍三相流态化技术的专著。第一部分对气-液-固流态化体系进行了统一的分类,并对流态化体系的特点和应用发展进行了简要的论述。第二部分阐述了并流向上流态化、泥浆鼓泡床、逆流和液体间歇流态化、湍球塔、逆流态化、导流筒流化床、环流体系以及输送体系的基本传递现象(包括流体力学行为、传热、混合与传质)。第三部分阐述了三相流态化在发酵、好氧废水处理、烟气脱硫除尘、渣油加氢处理、电极、造粒、己二腈生产、砂滤、结晶、浮选、聚合、煤的气化与甲烷化、费-托合成、合成甲醇等方面的应用。

本书中包括了大量有关三相流态化技术的参考文献,是一本参考价值和实用价值都较高的专业书籍,适用于石油化工、化工、生物化工、冶金、轻工、煤化工等各专业的科研院所和生产一线的科技人员及相关专业院校的师生作参考书。

2764/24
16

Gas-Liquid-Solid Fluidization
Engineering
Liang-Shih Fan
Butterworths Publishers, 1989

气液固流态化工程

[美] L.-S. 范 著

蔡 平 俞芷青 金 涌 等译

蔡 平 校

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 25¹/₂印张 652千字 印1—3000

1993年9月北京第1版 1993年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80343-262-8/TQ·140 定价: 18.30元

© (已取得中文版专有出版权)

译 序

气-液-固三相流态化是在许多工业部门具有巨大的现实或潜在应用价值的技术。由于现代工业的飞速发展和三相流态化现象的复杂性，目前在进行任何牵涉到三相流态化的工程实践活动时，对其基本传递现象的理解比以往任何时候都更加迫切。为适应我国在三相流态化领域的研究和开发，一本系统而实用的良著是十分必要的。本书是国际上关于气-液-固流态化的全面性专著，内容丰富、覆盖面广，汇集了该学科最新的研究和应用成果。

本书原著作者L.-S. 范博士为美国俄亥俄州立大学的教授，是国际上三相流态化和多相反应工程领域内的著名专家。他著有160余篇科技论文和两本专著，并多次获得教学和科研的奖状。此外，他还担任Amoco、Exxon、Texaco、Union Carbide等多家大公司的顾问。他在学术和工业实践上的背景使本书具有严密的理论分析与实际应用并举的特点，非常适合我国流态化工作者的需要。范教授在近年来两次来华的讲学活动中也多次表达了为我国流态化技术的发展做出贡献的愿望。

本书的翻译工作是由清华大学化工系流态化科研组部分成员承担的，并特邀石油化工科学研究院的张丽萍工程师参加。参加翻译的有：蔡平，第三、七章；俞芷青，第四、五章；金涌，第一、二章；张丽萍，第九、十章，附录A、B，原序；张俊平，第八、十一章；周春志，第六章。译稿最后由蔡平统一审校。译文中错误之处在所难免，如蒙读者指出将不胜感谢。此外，曹竹安教授、李强讲师对本书译稿提出了宝贵的意见，在此一并致谢。

译 者

原 序[●]

广义而言，气-液-固流态化包括所有固体处于非静止状态的气-液-固系统。这类系统在物理、化学、石油化学、电化学和生物化学过程中的应用是十分重要的。气-液-固流态化系统的成功应用有赖于对其传递现象（包括流体力学、传热、传质和混合）的深入了解。而此类系统中的传递行为是很复杂的。本书力图对各种流态化系统基本传递现象的原理进行统一的处理，并反映出它们对反应器应用的影响。

本书包括三个部分。第一部分为导言，阐述了对各种流态化系统（包括流化床、泥浆鼓泡床、湍球塔、三相输送床等）的统一分类方法，还给出了这些系统的许多应用实例。书的第二部分按照第一部分的分类讨论了气-液-固流态化的基本传递性质，对这些传递现象进行了理论或半理论的机理解释。此外，还给出了一些综合性的经验关联式。书的第三部分论述了三相流态化系统的各种工业应用，包括取自大规模工业装置的结果。论述时结合了第二部分给出的对传递现象的分析，同时也阐述了与这些应用有关的工程问题。附录A举例说明了一种利用第二部分给出的传递性质对催化反应器进行分析的经典方法。附录B汇总了本书中各经验关联式所用的SI单位。

本书可用作“三相流态化工程”课程的研究生教材，也可用作一般的流态化工程课程的补充教材。使用本书的学生最好具备两相系统的知识并读过一些有关著作，如：Wallis (1969) 《一维两相流》及Kunii与Levenspiel (1969) 《流态化工程》等。本书还可用作“多相反应工程”课程，包括生化工程、环境工程、石油工程和能源工程的补充教材。本书对论述普通三相反应器的两本书进行了补充和完善，这两本书是Shah (1979) 的《气-液-固反应器设计》和Ramachandran与Chaudhari (1983) 的《三相催化反应器》，它们主要是从反应工程的角度论述的。本书对工程师和工业界的研究者也将是很有帮助的，可从书中方便地得到与系统设计、操作或模拟有关的传递特性的资料。

L.-S. 范

于 Columbus, Ohio

●原序中有不少篇幅为作者对给予他出版此书以帮助的许多人员的感谢，译文中删除了这一部分——编者注。

目 录

第一部分 导论 1

第1章 三相流态化的分类及其意义 1

- 1.1 分类 1
- 1.2 流态化系统的操作模式 2
- 1.3 固定床体系与流态化体系的对比 4
- 1.4 流态化体系的应用 5
 - 1.4.1 大型工业过程的历史沿革 5
 - 1.4.2 应用实例 7
- 1.5 第二部分与第三部分内容简介 11
- 1.6 结论 12
- 1.7 符号说明 12
- 1.8 参考文献 12

第二部分 基础理论 19

第2章 并流向上流化床体系的流体力学

行为 19

- 2.1 E-I-a-1型操作模式中床层的总体
行为 19
 - 2.1.1 压力降 20
 - 2.1.2 流型 21
 - 2.1.3 初始流化 22
 - 2.1.4 压力脉动 24
 - 2.1.5 相含率 25
 - 2.1.6 颗粒可润湿性的影响 37
 - 2.1.7 表面活性剂和液体表面张力的
影响 38
 - 2.1.8 总体流变学行为 39
- 2.2 E-I-a-1型操作模式中气泡与气
泡尾涡的机制 41
 - 2.2.1 气泡的几何形状与运动 41
 - 2.2.2 气泡尾涡结构 49
- 2.3 E-I-a-1模式的流动模型 60
 - 2.3.1 统一尾涡模型 60
 - 2.3.2 结构尾涡模型 66
 - 2.3.3 逐级分割处理模型 68
 - 2.3.4 循环流模型 69
 - 2.3.5 颗粒终端速度模型 69

- 2.3.6 漂移通量模型 71

- 2.3.7 其它流动模型 74

- 2.4 E-I-b型操作模式的流体力学行为 74

- 2.5 结论 75

- 2.6 符号说明 75

- 2.7 参考文献 79

第3章 并流向上流化床系统(E-I-a-1型操作 模式)的传质、混合和传热 86

- 3.1 传质 86

- 3.1.1 气-液传质 86

- 3.1.2 液-固传质 95

- 3.1.3 壁面-床层间的传质 98

- 3.2 相混合 98

- 3.2.1 液相混合 99

- 3.2.2 气相混合 107

- 3.2.3 固体混合和床层离析 107

- 3.3 传热 110

- 3.3.1 液-固流化床传热的简单回顾 111

- 3.3.2 三相流化床中的“壁面-床层”
传热 111

- 3.3.3 浸没垂直圆柱体与床层间的
传热 122

- 3.3.4 浸没水平圆柱体与床层间的
传热 123

- 3.4 结论 124

- 3.5 符号说明 125

- 3.6 参考文献 128

第4章 泥浆鼓泡床系统 (E-I-a-2, E-III-a和T-I-a-2型操作模式) 134

- 4.1 流型 134

- 4.2 气相含率与气泡尺寸分布 135

- 4.2.1 气相含率 135

- 4.2.2 气泡尺寸及尺寸分布 139

- 4.3 固体完全悬浮时的临界气速 140

- 4.4 液体流动型态 142

- 4.5 相混合 143

- 4.5.1 液相的轴向混合 143

- 4.5.2 气相的轴向混合 145

4.5.3 固相混合	146
4.6 流动模型	148
4.6.1 能量平衡模型	148
4.6.2 动量平衡模型	151
4.6.3 沉降-分散模型	152
4.6.4 轴向固相含率分布 (间歇) 模型	154
4.7 气-液传质	156
4.7.1 总体积传质系数 (或液体一 侧的体积传质系数)	156
4.7.2 气体一侧的体积传质系数	159
4.7.3 液体一侧的传质系数	160
4.7.4 相界面积	160
4.8 液-固传质	161
4.9 传热	164
4.9.1 浸没表面对液体 (或泥浆) 的传热	164
4.9.2 传热系数关联式	166
4.9.3 内部传热	167
4.10 结论	168
4.11 符号说明	168
4.12 参考文献	171
第5章 逆流及液体间歇流化床系统 (E-II-a-1, E-II-a-2, E-II-b 和E-III-b型操作模式)	177
5.1 湍球塔	177
5.1.1 湍球塔的流体力学行为与 混合	177
5.1.2 传质	197
5.1.3 传热	200
5.2 逆流化床	200
5.2.1 流体力学	201
5.2.2 传质	203
5.3 结论	203
5.4 符号说明	204
5.5 参考文献	206
第6章 其它系统	209
6.1 导流筒系统	209
6.1.1 流体力学行为	209
6.1.2 总体气-液传质	219
6.1.3 液-固传质	225
6.2 半流化床系统	225
6.2.1 压降	226
6.2.2 初始流化流速	227

6.2.3 固定床段的高度	227
6.2.4 相含率	227
6.3 环流系统	228
6.4 输送系统	228
6.4.1 垂直向上流动	229
6.4.2 垂直向下流动	233
6.4.3 水平并流流动	234
6.5 结论	237
6.6 符号说明	237
6.7 参考文献	241
第三部分 应用	245
第7章 发酵	245
7.1 发酵过程的基本特点	245
7.2 固定化方法	246
7.2.1 共价偶联法 (交联法)	247
7.2.2 吸附法	247
7.2.3 包埋法	248
7.3 固定化的影响	251
7.3.1 颗粒内扩散阻力	251
7.3.2 分配效应	253
7.3.3 细胞的生理行为	253
7.3.4 形态特性	254
7.4 固定化细胞系统中的基质扩散 (系数)	254
7.4.1 包埋细胞系统中的有效基质 扩散系数	255
7.4.2 生物膜、生物絮片和细胞聚 集体中的有效基质扩散系数	256
7.5 生物反应器的应用	260
7.5.1 发酵生产乙醇	260
7.5.2 抗生素生产	260
7.5.3 酶的生产	263
7.6 设计和操作的优化	264
7.6.1 介质组成与进料方式	264
7.6.2 发酵液的流变特性	265
7.6.3 流体力学应力	265
7.6.4 生物反应动力学的影响	266
7.6.5 固定化细胞颗粒的稳定性和 强度	269
7.6.6 氧传递	269
7.7 经济效益	269
7.8 结论	270
7.9 符号说明	270

7.10 参考文献	271	10.3.5 加氢与加氢裂化	349
第8章 好氧型生物废水处理	276	10.3.6 焦化	350
8.1 早期工作	276	10.3.7 热裂化	350
8.2 反应器类型和操作条件的选择	277	10.3.8 工业动力学	351
8.2.1 反应器类型	277	10.4 催化剂	352
8.2.2 颗粒性质	279	10.4.1 催化剂基本结构	353
8.2.3 操作条件	280	10.4.2 催化剂失活	354
8.3 生物反应器的行为	290	10.4.3 催化剂的选择性	355
8.3.1 细胞浓度	290	10.5 沸腾床反应器的传递性质、设计 和操作	356
8.3.2 单颗粒生物降解	292	10.5.1 传递性质	356
8.3.3 生物反应器模型	301	10.5.2 设计与操作	358
8.3.4 培养和生物膜控制	309	10.5.3 沸腾床反应器的分析	360
8.3.5 能耗指标与经济性	310	10.6 结论	363
8.4 结论	311	10.7 符号说明	363
8.5 符号说明	311	10.8 参考文献	365
8.6 参考文献	314	第11章 三相流态化的其它应用	368
第9章 烟道气脱硫和除尘	322	11.1 流化床电极	368
9.1 SO ₂ 的洗涤	322	11.1.1 一般原理和应用	368
9.1.1 简单的洗涤过程	322	11.1.2 三相流化床电极的行为	369
9.1.2 可溶性添加剂和强制氧化	323	11.2 造粒和己二腈生产	372
9.1.3 操作问题	326	11.2.1 造粒	372
9.1.4 洗气器脱硫分析	327	11.2.2 己二腈的生产	373
9.2 粉尘捕集	330	11.3 亚硫酸氢钙的生产	373
9.2.1 粉尘捕集机理和效率	330	11.4 砂滤	374
9.2.2 洗气器粉尘捕集模型	331	11.5 结晶	374
9.2.3 洗气器的粉尘捕集效果	332	11.6 浮选	375
9.3 结论	334	11.6.1 一般原理	376
9.4 符号说明	334	11.6.2 塔式浮选	376
9.5 参考文献	335	11.7 聚合	378
第10章 渣油的加氢处理和转化	338	11.8 煤的气化和甲烷化	381
10.1 各种过程概述	338	11.8.1 煤的气化	381
10.2 原料特性	342	11.8.2 甲烷化	381
10.2.1 H/C原子比	342	11.9 费-托合成	382
10.2.2 分子量和分子大小	342	11.9.1 历史回顾	382
10.2.3 金属化合物	343	11.9.2 反应和催化剂	382
10.2.4 硫化物	344	11.9.3 在泥浆鼓泡床中的合成	383
10.2.5 氮化物和氧化物	344	11.10 甲醇合成	384
10.2.6 沥青质	344	11.11 结论	385
10.2.7 兰氏残炭	344	11.12 符号说明	386
10.3 化学反应	344	11.13 参考文献	386
10.3.1 加氢脱硫	345	附录A 催化反应器中的最佳颗粒尺寸—— E-I-a-1, E-I-a-2和T-I-a-2型 反应器分析实例	391
10.3.2 加氢脱氮(HDN)	347		
10.3.3 加氢脱氧(HDO)	348		
10.3.4 加氢脱金属	348		

A.1	反应器模型简述	391
A.2	催化反应器模型	392
A.3	模拟计算中所选用的模型参数	395
A.4	模拟结果	396

A.5	结论	398
A.6	符号说明	398
A.7	参考文献	399
附录B	本书中经验关联式所用的SI单位	400

第一部分 导 论

第 1 章 三相流态化的分类及其意义

物理、化学、石油化工、电化学和生物化学的气-液-固三相系统涉及到多种操作方式。这些方式可因连续相的不同,相对流动方向的不同及连续或间歇操作的不同而改变。例如,当气体是连续相时,液体和固体可以是连续的也可非连续的;气体和液体可以是并流向上、并流向下、逆流或错流运动;固相可以向上或向下运动,它可与气体和液体的运动有关,也可以无关;气体可以是连续相,也可分散为气泡;液相可以是连续相、分散成膜状或滴状;而作为非连续相的固体颗粒,可以处于堆积状态或悬浮状态^[108、125、31、127、102、133、35]。由于上述的各种变化,想把气-液-固体系进行统一分类描述不是一件轻而易举的事。本章叙述了气-液-固体系的分类,流态化操作模式,气-液-固流态化的应用及固定床体系与流态化体系的比较。

1.1 分 类

气-液-固体系分类的理想方法是根据其流体力学行为的差异来进行。其流体力学行为可用操作类型、相对流动方向、相的连续性来表征,并与固相运动状态有本质的联系。三相体系的分类可从对气-液、气-固或液-固体系的分类加以引伸来进行,但最方便和实用的是根据颗粒运动状态,采用类似于气-固或液-固体系的方法进行分类[●]。颗粒运动可分为三种基本操作方式,即固定床、膨胀床和输送床。气-液混合物流动产生的曳力小于系统中颗粒的有效重量时为固定床。当气体和/或液体速度增加,使曳力与床中颗粒的其有效重量相平衡时,床层处于临界流化状态,并标志着已进入膨胀床区。随着气速和/或液速进一步加大并超过临界流化速度,床层处于膨胀床状态,直至气速或液速[●]达到气-液介质中的颗粒终端速度 U_t 为止。当气速或液速大于 U_t 时,操作将处于输送状态。图1.1为气-液并流向上,液体为连续相的空气-水-固体体系操作流型相图的示例。图中给出最小流化速度 U_{mf} 和 U_t' 与液体介质中的颗粒终端速度 U_t 及气速[●] U_g 的变化关系。如图所示, U_{mf} 随 U_t 增加而增加,随气速的增加而减少。当颗粒的 U_t 较小时, U_t' 不受气速的影响;但当颗粒的 U_t 较大时, U_t' 随气速的增加而减少。应指出,图1.1中床层颗粒的物性是均一的。

在气-液并流向上,液体为连续相,固体处于悬浮状态的体系中,流化床和泥浆鼓泡床

●此处所述的分类是基于垂直系统的。

●取决于那一项为连续相(见2、3、5节)。

●本书中除特别注明外,气相操作参数均以占主导地位的操作条件为依据。

是两种研究得最为广泛的三相体系。泥浆鼓泡床的操作区间相当宽，这是因为泥浆体系的操作条件定义不严格所致。空气-水-颗粒体系的三相流化床和泥浆鼓泡床的典型操作区域如图1.2所示^[34]。值得指出的是，三相流化床在膨胀床区操作 ($U_t = 3 \sim 50 \text{ cm/s}$)；而泥浆鼓泡床既可在膨胀床区操作，也可在输送床状态下操作 ($U_t = 0.03 \sim 7 \text{ cm/s}$)。这样在 $U_t = 3 \sim 7 \text{ cm/s}$ 的膨胀床条件下，既有流化床操作也有泥浆鼓泡床操作。为方便起见，操作在膨胀床

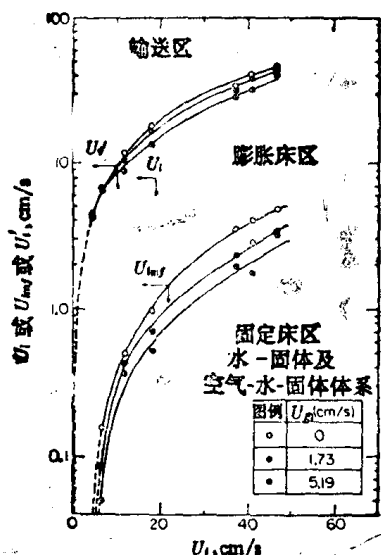


图 1.1 气液并流向上，液体为连续相的气-液-固体系统操作流型^[34]

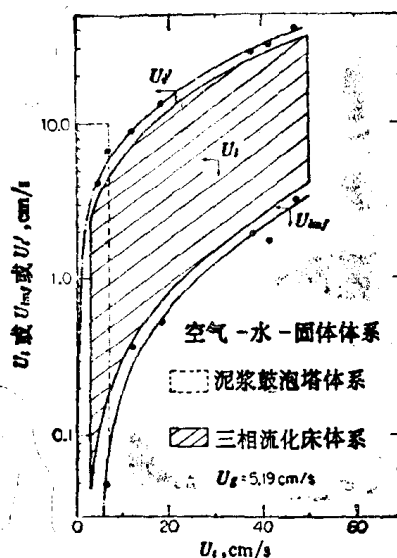


图 1.2 三相流化床与泥浆鼓泡床系统的共同操作区间^[34]

区的流化床和泥浆鼓泡床之间的界限，可大致划定为 $U_t = 5 \text{ cm/s}$ 。泥浆鼓泡床区的液速上限应用情况的不同有很大差别。作为反应器时， U_t 的上限一般可达 10 cm/s 。

归纳上述概念可得如图1.1所示的操作流型图。 $U_{t,mf}$ 和 U_t' 自然是随着系统相对流动方向和连续相的不同而变化。用类似图1.1的流型相图可对操作方式给出统一、严格的分类。在建立关联式时，这一分类给出了适当的边界范围。这样就不会发生过度的外推〔如 $K_{t,m}$ 和 $K_{t,m}$ (1986) 在气-液传质关联中指出的那类现象〕。

1.2 流态化系统的操作模式

广义地讲，气-液-固流态化包含膨胀床和输送操作， U_t 可以在 $0.03 \sim 50 \text{ cm/s}$ 范围内变化。图1.3给出了各操作区间的基本操作模式。在膨胀床区间，当液相为连续相且气液并流向上时，颗粒可间歇或连续加入，大（或重）的颗粒 ($U_t > 5 \text{ cm/s}$ ，见1.1节) 可独立地引入和引出而无需借助于液流 (E-I-a-1型操作方式)。在此系统中从宏观意义上讲颗粒分布均匀，床层高度易于确定^①。对小（或轻）的颗粒 ($U_t < 5 \text{ cm/s}$ ，见1.1节)，其引入和引出一般需要借助于液流 (E-I-a-2型操作模式)。这种系统中，底部颗粒浓度较高，沿轴向向上逐渐减少，且床界面不清晰。对于E-I-a-1型和E-I-a-2型两种操作模式，床层的膨胀可由液流支撑、气泡支撑或被两者共同支撑。膨胀床操作且气相为连续相及气液并流向上 (E-I-b模式) 时，颗粒可连续引入和移出并与气流无关，而颗粒层主要是由气流支撑的。

① 这种行为一般指的是无内构件床的情况。

气-液-固 流态化中 的膨胀床操作	模式代号	E-I-a-1	E-I-a-2	E-I-b	E-I-o-1	E-II-o-2	E-II-b	E-III-o	E-III-b	
	流程图									
	连续相	液体	液体	气体	液体	液体	气体	液体	气体	
	流动方向	并流向上	并流向上	逆流	逆流	逆流	逆流	逆流	逆流	
气-液-固 流态化中 的输送操作	模式代号	T-I-a-1	T-I-a-2	T-I-b	T-II-o	T-II-b	T-III-o	T-III-b	T-III-b	
	流程图									
	连续相	液体	液体	气体	液体	气体	液体	气体	气体	
	流动方向	并流向上	并流向上	逆流	逆流	逆流	逆流	逆流	逆流	
参考文献(章节)	1, 2, 3, 6, 7, 8, 10, 11, A	1, 4, 6, 7, 10, 11, A	1, 2, 11	1, 5, 6, 7, 8	5, 9, 11	1, 5, 7, 9, 11	1, 4, 7, 11	1, 5	1, 5	

气-液-固 流态化中 的输送操作	模式代号	T-I-a-1	T-I-a-2	T-I-b	T-II-o	T-II-b	T-III-o	T-III-b	T-III-b	
	流程图									
	连续相	液体	液体	气体	液体	气体	液体	气体	气体	
	流动方向	并流向上	并流向上	逆流	逆流	逆流	逆流	逆流	逆流	
参考文献(章节)	1, 6, 7, 8, 11	1, 4, 10, 11, A	1, 6	1, 9, 11	1, 9	1, 6, 11	1, 6, 11	1, 6, 9	1, 6, 9	

图 1.3 气-液-固流态化体系的基本分类

在膨胀床区液流向下气流向上的逆流操作时,床层膨胀的方向与颗粒和连续相之间的密度差有关。该系统颗粒连续装卸,无需借助于气流或液流。如果液体密度大于颗粒密度,且液体为连续相时,颗粒将在液体作用下向下方膨胀,这种操作方式(E-II-a-1模式)可以称为逆流化床。当颗粒密度大于液体密度时,则颗粒在气泡支撑下向上膨胀(E-II-a-2模式)。当气相为连续相时,液体密度一般显著大于颗粒密度,液体则涓流下行,通过气体支撑的颗粒膨胀床(E-II-b模式)。这种操作方式的典型例子为湍球塔,但也不限于此。在颗粒密度高时,湍球塔操作也可以按E-II-a-2模式进行。

在液相为间歇操作,颗粒也间歇加入和卸出的膨胀床区,当颗粒密度大于液体密度且液体为床中连续相时,床层膨胀由气泡支撑,为E-III-a型操作模式;当气体为床中连续相时,颗粒床层由气相支撑向上膨胀,为E-III-b型操作模式。这时液相以膜和液滴的形式存在。对于E-III-a和E-III-b型操作模式,根据气速的不同,颗粒沿轴向的浓度分布可从低气速下的指数递减形式,变为高气速下的均匀分布^①。

在输送区间,气速和/或液速大于膨胀区操作时的对应值,而且颗粒一般与液流一起进行连续的引出和引入。在液相为床中连续相且气-液-固并流向上时,无论对于大 U_t 或小 U_t 的颗粒,输送主要依靠液相进行(T-I-a-1型操作模式)。气体鼓泡相也可使颗粒分布均匀(T-I-a-2型操作模式)。T-I-a-2模式表示了泥浆鼓泡塔的操作条件。这时颗粒呈泥浆状连续引入或引出(液-固混合物)。这类系统也可在气相为床中连续相的条件下操作(T-I-b型操作模式)。

在输送区间也可逆流操作,这时泥浆下行而气体上行,以液相为床中连续相(T-II-a型操作模式)或以气体为床中连续相(T-II-b型操作模式)。在并流下行系统中连续相可以是液相(T-III-a型操作模式),也可为气相(T-III-b型操作模式),气体为连续相的例子有环-核流动(如图1.3所示)。

在系统中有内构件存在时,如有导流筒、换热器、挡板、或不规则几何结构(如锥形结构)等,会大幅度增加传递行为的复杂性,但上述分类图仍然是有效的。同样的命名方式也适用于气-固混合物中的颗粒逐步进入液相而形成的多相流体系。虽然以上总的分类是基于垂直系统的,但类似的分类也可在气-液-固输送的水平系统中进行。应指出,除特别指明外,本书所叙述的流态化系统,一般只考虑气流和液流共同或单独作用于固体悬浮物,没有外力如机械搅拌^[105]或磁场^[65,158]的影响。书中各章有关操作模式的定义见图1.3。

1.3 固定床体系与流态化体系的对比

三相固定床体系的操作方式也可采用类似流态化体系的方式进行分类。固定床系统可在两相并流上行或下行,气体上行与液体下行的逆流条件下,以气相或液相为连续相进行操作。

在并流下行体系中可根据气、液流速的相对大小分成四种流型,即喷洒流、涓流、脉动或柱塞流和分散气泡流。在喷洒流和涓流中,气相为连续相,液体为分散相;而在柱塞流中增加液速时,导致柱塞的液相分率增加、长度加长(柱塞为一富液柱塞和紧随其后的富气柱塞组成)。在气速适中条件下增加液速时,富气相的柱塞消失,形成液相为连续相、气相为分散相的气泡分散流型。对于并流上行体系也可类似地定义为喷洒流、脉动或柱塞流和分散气泡流型。

①见第2页的页下注。

固定床操作有很大工业价值。一般固定床是在并流下行或逆流涓流条件下操作。并流下行涓流床一般作为石油加工中的催化脱硫、渣油的加氢裂解、化工原料的催化加氢和氧化反应等过程的反应器。而逆流的固定涓流床一般用作伴有或不伴有化学反应的传质设备,如废水曝气、二氧化碳吸收等过程。

固定床与流化床的传递特性有明显不同,主要区别在于流态化体系比固定床有较强的气-液-固相之间的宏观混合和传热,这些流态化体系在工业应用时不仅复杂而且有一定难度。因此,不但要考虑其传递行为,而且需要考虑过程的反应动力学,下面给出了作为催化反应器时固定床体系与流态化体系的优劣比较^[47,125]。

固定床由于宏观混合少且各相轴向返混程度小,在活塞流有利于反应动力学时,可提高反应转化率,对复杂反应有利于控制选择性,颗粒磨损和损耗小(故可使用贵金属催化剂)等优点而优于流化床。流化床与固定床相比主要优点在于其宏观混合程度高;强轴向返混;在全混流有利于反应动力学时可提高转化率;可在无外加措施条件下获取均匀的温度分布;热量引入、移出容易,温度控制方便;颗粒内扩散阻力低,液体和固体外部传质阻力低;催化剂易于更换(故控制催化剂活性的能力较强)和液体分布不均匀程度最低等。本书分别在第8章和第10章针对好氧废水处理和渣油加氢处理与转化这两个特定应用过程,比较固定床与流化床系统的优缺点。

有关气-液-固三相固定床体系的传递特性和反应工程问题的进一步资料,可以从文献中得到。例如,关于流体力学和反应工程方面(特别是有关加氢反应)的有[118,60,61,92,125,145,113];有关氧化反应工程的有[50];有关设计和模型的有[58];有关传质的有[49,16~18]。读者可从上述文献中得到有关三相固定床操作的详细材料。

1.4 流态化体系的应用

包括在图1.3中的所有气-液-固流态化系统的基本操作模式都有一定程度的应用,其规模从实验室规模到工业规模不等。应用中各相可以是反应物、产品、催化剂或惰性物质^[125,92,113]。如三相都是反应原料或产品的有煤液化^[8]。气相和液相为反应原料或产品、固体为催化剂的有 α -甲基苯乙烯在氧化铝担体钨催化剂泥浆作用下的加氢反应^[117]。两相为反应物或产物,第三相为惰性物料的有硼酸溶液的氨洗涤过程^[26]。各相均非反应物料和产物的纯物理过程有空气增湿过程^[26]。下面叙述大型工业规模三相流化床系统操作的历史沿革,并补充规模相对较小的许多应用实例,以体现三相流化床体系应用的重要性。

1.4.1 大型工业过程的历史沿革

采用气-液-固流化体系作反应器可追溯到Bergius从1912年到1926年在煤直接液化或煤加氢方面的工作^[134,111]。在他们的工作中,粉煤-油浆在高压和高温下与氢反应,采用了泥浆鼓泡床(E-I-a-2型操作模式)。这一研究导致小型工业规模的煤直接液化过程(即Bergius-Pier过程)的发展。1927年在德国以褐煤为原料,以397m³/d(2500桶/天)的规模生产机动车燃料油^[154]。有趣的是在此过程工业化的同时,也是在德国进行着气-固流化床的首次工业应用,即煤的气化过程(Winkler过程)^[89]。1935年直接煤液化的小型工业过程也在英国开工。第二次世界大战中,在德国这一工业过程的应用达到顶峰,平均每年产量为420万吨,主要是航空汽油^[25]。战后从煤直接生产液态燃料的过程逐渐停止。

从煤液化生产液态燃料也可用间接的液相反应方法,即在催化剂作用下,由氢和煤气化

得到的合成气通过液相反应获得产品。该反应就是1926年发现的费-托(F-T)合成反应^[39]。费-托合成可以在多种类型的反应器中进行,包括1938~1953年在德国由Kolbel和Ackermann (1956)发明的泥浆鼓泡床(E-III-a型操作模式)。1952~1953年间Rhempresussen和Koppers公司开发的液相费-托合成示范反应器,每天可生产11.5吨液体燃料^[45]。这一生产过程由于原油和天然气的价格低廉而被迫中止。

尽管40年代已进行了泥浆鼓泡床(T-I-a-2型操作模式)的实验室研究,但直到1987年才在加拿大采用这种操作模式成功地建成了一个小型的工业装置,用来进行沥青砂和渣油的加氢过程(见第10章)。其反应器是Canmet式加氢裂解反应流程的一个组成部分,其生产能力为 $795\text{ m}^3/\text{d}$ (5000桶/天)^[45]。

从50年代起,泥浆鼓泡床或输送反应器(E-I-a-2, E-III-a, T-I-a-1, T-I-a-2或T-III-a模式)已成功地用作代替气-液-固涓流床反应器或气-固流化床反应器的方案,用以进行有机化学或聚烯烃反应。出现了多种可在很宽的操作条件进行催化反应的泥浆鼓泡床或输送床反应器的设计。较早的生产方法多来自欧洲,其主要的工业应用包括^[47]葡萄糖加氢生产山梨醇、苯生产环己烷、苯甲酸生产环己烷羧酸、丁炔二醇生产丁二醇、己二腈生产己二胺、酯类生产脂肪醇、二硝基甲苯生产3,5-二氨基甲苯、铝和乙烯生产齐格勒(Ziegler)醇(ALFOL过程)、乙烯聚合(使用齐格勒-纳塔催化剂的Solvay过程)。当然,加氢反应也是三相床典型的应用实例。

三相流化床反应器(E-I-a-1型操作模式)是1968年首次用于渣油加氢工业过程的(参见第10章)。该过程被称为H-Oil工艺过程,是在美国开发的,其研究和开发始于50年代后期。稍后在近似的工艺基础上,美国开发了LC-Fining渣油加氢裂化过程。目前科威特和墨西哥的炼油厂也有一些工业反应器采用这两种工艺进行操作,其炼油生产规模为 $2941\sim 9539\text{ m}^3/\text{d}$ (18500~60000桶/天)。工业界由于这种反应器内的颗粒是在气-液相作用下沸腾着,因而被俗称为泡沸床(ebullated bed)反应器。“泡沸床”或“泡沸”这一技术术语是首先由P. W. Garbo在Johanson (1961)的专利中提出的,用以描述一种气-液接触过程,区别于描述颗粒在单一气相作用下被流化的“流化床”这一普通工程术语。

由于1973年能源危机,使人们重新对合成燃料发生兴趣。美国开发了多台煤直接液化的示范或半示范性工业装置,包括EDS (Exxon Donor Sobcut) 工艺, SRC (Solvent Refined Coal) 工艺和H-Coal工艺。其中EDS和SRC工艺采用泥浆鼓泡床(E-I-a-2型操作模式)反应器,煤的处理量分别为 250 t/d 和 50 t/d 。H-Coal工艺是与H-Oil工艺基于同样的原理开发的,采用流化床反应器(E-I-a-1型操作模式),煤的处理量为 500 t/d 。然而,所有这些过程在80年代初期因原油价格降低而再次被淘汰。

能源危机也使煤燃烧过程的烟气净化系统的开发得到发展,作为一种三相流化床系统(湿法净化系统)的湍球塔(TBC) (E-I-b-模式)被用于此目的(参见第9章)。这种系统是在50年代后期首次在化学工程杂志^[162]上报道。在70年代中期湍球塔净化器用于除去燃煤烟道气中的二氧化硫和灰尘,并已发展到工业规模。单台湍球塔的典型生产能力可满足100MW电站装置的烟气除尘脱硫要求。但在80年代初期就不再使用湍球塔作烟气净化器,部分原因是由于湍球的材料密度低,使用寿命不长、分布不均匀造成的,而且其压降比浆液喷雾塔大(T-I-b型操作模式)(见第9章)。所以从70年代后期,工业烟气脱硫主要采用浆液喷雾塔。

三相流态化系统已用于生化技术、包括生化废水处理和发酵。早在30年代已提出用固定

化活细胞流化床生化反应器进行废水处理的设想，但固定化活细胞三相流化床生化反应器于70年代末80年代初才开始工业应用。此时，规模为34~342m³的Biorex过程的生化反应器（T-I-a-1型操作模式）●用于处理粪便及烟草厂和纸板厂的废水^[186]（参见第8章）。与废水处理工艺相比，采用流化床或泥浆鼓泡床固定化活细胞生化反应器进行发酵过程的开发要晚得多，虽然在60年代初期用细胞固定化发酵已获初步成功^[94]，但大规模三相流化床或泥浆鼓泡床发酵直到80年代初期才出现。实例有日本的10000升酒精发酵罐（E-I-a-2型操作模式）^[115]和200m³青霉素发酵罐（E-III-a型操作模式）^[29]（参见第7章）。大约在此同时，英国也有1000升泥浆鼓泡床生化反应器（T-I-a-1模式）投入运行，采用动物细胞悬浮体每年生产数公斤单克隆抗体●^[11]。

值得指出的是，上述各类大型反应器的大规模加料、出料、流-固相的内外循环等也是三相输送系统。

1.4.2 应用实例

除了上述工业规模的应用外，还有许多较小规模的三相流态化体系的应用过程。表1.1~1.3中列出了它们的实例，并分别按物理、化学（石油化学、电化学）、生物化学等进行分类，同时给出了所属的操作模式。全部应用实例似乎都可归纳为膨胀床型和输送型操作●，然而E-I-a-1、E-I-a-2、E-II-b、E-III-a和T-I-a-2等操作模式是反应器中应用最广泛的操作模式。应指出的是，一个给定的应用实例可采用一种以上的操作模式（如渣油加氢可以用E-I-a-1或E-I-a-2模式）。有些例子中，系统的一部分为三相床操作，而其余部分可在两相条件下操作（如尿素造粒和聚乙烯、聚烯烃的生产）。对大多数好氧发酵体系（如青霉素的生 产），培养液流量一般很小，因此可看作液体间歇式。对一些厌氧发酵体系，没有气体引入，但由于代谢反应中，出口会有相当大的气体流量（如乙醇生产），该系统可视为特殊的气体进口速度为零的三相流化床操作。

表 1.1 物理过程示例

应 用	操 作 模 式	文 献 来 源 (在本书中出现的章节)
砂滤清洗	E-I-a-1	[14] (11.4节)
结 晶	E-I-a-1 E-I-a-2	[142]、[106] (11.5节)
空气浮选	E-I-a-2	[40]、[37] (11.6节)
尿素造粒(造粒与干燥同时进行)	E-I-b	[86]、[100] (11.2节)

●Biorex反应器是带有中心导流筒的三相反应器，此处给出的操作模式是基于其导流筒区域的行为而确定的。

●在包括微生物、植物和哺乳类动物细胞的悬浮细胞体系中，只有植物和哺乳类动物细胞应在进行流体力学处理时作为不同于液体的另一相，因为实质上它们较微生物细胞大。所以，对于含有植物和哺乳类动物细胞的悬浮细胞体系，在这种意义上可视为三相操作。

●对于颗粒性质不均一的体系，操作模式是以颗粒的平均物性为基础的。

续表

应 用	操 作 模 式	文 献 来 源 (在本书中出现的章节)
收 尘	E-I-b	[104] (9.2节)
空气冷却、增湿和去湿	E-II-b	[26]、[4]、[5]、[1]
颗粒收集	E-II-b	[98]、[144] (9.2节)
乳糖造粒	E-II-b	[151] (11.2节)
粒状物料干燥	E-III-b	[109]
三相输送	T-I-a-1	[143]、[81]、[80]、[56]
竖井中固体物料提升, 带地下水的巷道掘进, 采煤的提升, 海底表面锰结核输送(空气提升泵的应用)	T-I-a-1	[153]、[48]
三相输送	T-I-b	[80]、[56]
碳酸钙的干燥和聚氯乙烯颗粒干燥	T-I-b	[96]
三相输送	T-III-a	[128]、[56]
三相输送	T-III-b	[56]

表 1.2 化学、石油化学、电化学过程示例

应 用	操 作 模 式	文 献 来 源 (在本书中出现的章节)
重油与合成原油的加氢与转化 (H-Oil 过程, LC-Finning过程等工艺及“泡沸床”反应器)	E-I-a-1 (附有内循环管)	[70]、[7] (第10章)
煤液化(H-Coal工艺, 或泡沸床反应器)	E-I-a-1 (附有内循环管)	[93]、[3]
电极反应	E-I-a-1	[107]、[90] (11.1节)
甲烷化	E-I-a-1	[12] (11.8节)
生产连二亚硫酸锌	E-I-a-1	[116]
庚烷加氢	E-I-a-1	[32]
1-庚烯加氢	E-I-a-1	[43]
亚硫酸钙的生产	E-I-a-1 和E-I-b	[146]、[147] (11.3节)
甲醇生产	E-I-a-1 E-III-a T-I-a-2	[130]、[135] (11.10节)
煤气化	E-I-a-2	[19]、[83]、[158] (11.8节)