

高等学校用书

冶金反应工程学

肖兴国 主编



东北工学院出版社

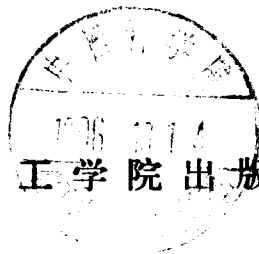
74.103.1
290

冶金反应工程学

肖兴国 主编

(ZK471/35)

2012/05



东北工学院出版社

化工冶金技术资料
登记号 4738

内 容 简 介

本书是作者们在 80 年代以来的教学、科研基础上为冶金专业本科生和研究生编写的、立足于我国情况的教材。它从基本概念出发,论述了冶金反应工程学研究 and 处理问题的方法,内容包括冶金宏观动力学概论、冶金反应工程学基础及冶金反应装置操作解析,共 3 篇、12 章。对每类装置都列举了从文献资料中精选出来的较成功的典型实例,介绍了基本方程的建立、数学模型和各类参数的估算以及解析方法和计算结果。在选材上兼顾到钢铁和有色金属冶金,避开过繁的数学推导而又不失其精华,反映本学科的现状,并便于自学。

本书亦可作为冶金生产、科研、设计和管理人员了解和掌握这门新兴学科的有益读物。

冶 金 反 应 工 程 学

肖兴国 主编

东北工学院出版社出版 辽宁省新华书店发行
(沈阳·南湖) 东北工学院印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张: 17 字数: 413 千字
1989 年 6 月第 1 版 1989 年 6 月第 1 次印刷
印数 1~2200 册

责任编辑: 车荫昌 责任校对: 刘莹

ISBN 7-81006-112-7/TF·5 定价: 3.73 元

前 言

冶金反应工程学是以研究和分析冶金反应装置和系统为中心的新兴工程学科。近 20 多年来,特别是 1972 年日本名古屋大学鞭巖教授发表了冶金反应工程学专著以来,这一学科获得了迅速的发展和十分广泛的应用。它应用化学反应工程学的基本原理,把冶金反应装置内部发生的极为复杂的物理的和化学的现象结合在一起研究,巧妙地利用不同的数学分析方法,建立装置的操作过程数学模型,并借助于大型电子计算机这一有力的计算工具,实现了对各类复杂冶金反应装置的反应工程学解析,为其设计、比例放大和最优化操作等提供了大量有用的情报和信息。

在我国,冶金反应工程学已受到有关方面的重视,各冶金院校都先后开设了相应课程,科技界的有关研究也在迅速扩展。1980 年东北工学院先后成立了冶金传输原理教研室和冶金反应工程教研室,并于 1981 年 5 月至 7 月举办了全国规模的冶金反应工程学习班。此后,分别在我院有色冶金系和钢铁冶金系对本科生和研究生先后开设了冶金宏观动力学、冶金反应工程基础和冶金反应工程(二)等新课程,并于 1984 年 5 月印刷了梁宁元教授主编的冶金反应工程概论讲义。至今,这些课程已对本科生和研究生各讲授过多次,积累了不少的经验 and 资料,为编写和正式出版本书奠定了基础。

本书以钢铁和有色冶金专业的本科高年级学生为对象,并兼顾研究生教学的需要,在选材上,既包括冶金反应工程学的基本原理和研究方法,又选入了近些年来发表的各类(包括钢铁和有色金属)冶金反应装置操作解析的典型实例,同时综合评述了有关研究的发展概况,列出了参考文献,供读者进一步深入研究学习时参考。考虑到教学的需要和知识的连续性,本书还概括介绍了冶金宏观动力学的内容。因此,选用本教材讲授时,可根据学生的专业和水平适当选择内容和深度。

本书除绪论外分成三篇,第一篇为冶金宏观动力学概论,第二篇为冶金反应工程学基础,第三篇为冶金反应装置的操作解析。第一、八、十章及第十一章的第 1、2 节及第十二章的第 1 至 4 节由肖兴国编写,第二、三、四章由李席孟编写,第五、六、七章由李喜文编写,第九章、第十一章的第 3、4 节及第十二章的第 5 节由马志编写。

本书可作为冶金专业的教学用书,亦可供有关研究人员和工程技术人员参考。

为全书符号统一,本书在引用国内外许多文献时,对原文符号作了改动,在此向文献的作者们表示感谢和歉意。

由于编者水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,敬请读者及各校同行批评指正。

编 者

1989 年 4 月

目 录

第一章 绪 论

1.1 冶金反应工程学的创立和发展	(1)
1.2 冶金反应工程学的范畴和内容	(2)
1.3 冶金反应工程学的数学模型	(4)
1.4 冶金反应装置概述	(6)
参考文献	(6)
习 题	(7)

第一篇 冶金宏观动力学概论

第二章 反应动力学基础

2.1 反应动力学的基本概念	(8)
2.2 动力学参数及化学反应速度式的确定	(11)
2.3 积分法处理动力学实验数据	(13)
2.4 微分法处理动力学实验数据	(14)
2.5 确定反应速度的其他方法	(16)
2.6 流动反应器实验数据的处理方法	(17)
习 题	(18)

第三章 流体-固体反应

3.1 引 言	(20)
3.2 与流体-固体反应有关的传递过程	(21)
3.3 不生成固体产物的无孔颗粒与气体的反应	(26)
3.4 生成固体产物的无孔颗粒与气体的反应	(30)
3.5 未反应的收缩核体系中的非等温反应	(34)
3.6 无固体产物的有孔固体与气体反应概述	(35)
3.7 有孔固体的完全气化反应	(36)
3.8 接近外表面处发生反应的缩小颗粒	(37)
3.9 外部传质控制的颗粒与气体的反应	(38)
3.10 有固体产物的多孔固体与气体反应概述	(39)
3.11 颗粒模型	(40)
3.12 有关流体-固体反应的评论	(43)
习 题	(46)

第四章 流体-流体的反应

4.1 气液相传质模型概述	(47)
4.2 基于不同传质模型的几种反应吸收速度式	(49)
4.3 渣-金反应	(51)
参考文献	(53)
第一篇主要符号表	(54)

第二篇 冶金反应工程学基础

第五章 理想反应器

5.1 均相反应器的分类	(56)
5.2 间歇反应器	(57)
5.3 活塞流反应器	(60)
5.4 全混流反应器	(65)
5.5 理想反应器生产能力比较	(67)
参考文献	(69)
习 题	(70)

第六章 非理想流动

6.1 停留时间分布的概念	(71)
6.2 停留时间分布的实验测定	(74)
6.3 根据停留时间分布分析流型	(76)
6.4 物料的混合及对反应的影响	(79)
6.5 流动模型	(86)
参考文献	(102)
习 题	(102)
附 录	(104)

第七章 冶金过程的数学物理模拟

7.1 数学模拟	(109)
7.2 物理模拟	(119)
参考文献	(133)
习 题	(133)
第二篇主要符号表	(133)

第三篇 冶金反应装置的操作解析

第八章 冶金气固反应装置的操作解析

8.1 固定床反应装置的操作解析	(136)
------------------------	-------

8.2 移动床反应装置的操作解析·····	(143)
8.3 流化床反应装置的操作解析·····	(149)
8.4 回转窑反应装置的操作解析·····	(155)
参考文献·····	(165)
习 题·····	(166)

第九章 冶金气液反应装置的操作解析

9.1 氧化精炼过程钢液循环模型·····	(167)
9.2 电弧炉炼钢氧化期的数学模型·····	(171)
9.3 底吹钢包流况的数学模型·····	(177)
9.4 真空脱气过程的数学模型·····	(182)
参考文献·····	(189)
习 题·····	(189)

第十章 冶金液液反应装置的操作解析

10.1 渣金反应装置操作解析概述·····	(191)
10.2 不同渣金接触方式的操作解析·····	(193)
10.3 浸入式喷粉精炼过程操作解析·····	(198)
参考文献·····	(202)
习 题·····	(203)

第十一章 冶金铸造过程操作解析

11.1 冶金铸造过程操作解析概述·····	(204)
11.2 金属单向凝固过程解析·····	(206)
11.3 连铸中间包的流动和传热模型·····	(211)
11.4 连续铸造过程的解析·····	(215)
参考文献·····	(221)
习 题·····	(222)

第十二章 二相以上的复杂冶金反应装置的操作解析

12.1 闪速熔炼炉炉身部分的数学模型·····	(224)
12.2 烧结机操作过程解析·····	(230)
12.3 铅鼓风熔炼炉的数学模型·····	(236)
12.4 高炉的二维总体数学模型·····	(241)
12.5 LD 转炉炼钢过程解析·····	(248)
参考文献·····	(256)
习 题·····	(257)
第三篇主要符号表·····	(257)

第一章 绪 论

1.1 冶金反应工程学的创立和发展

历史上冶金工业曾经是化学工业的一部分,只是由于冶金原料的复杂性和冶金反应中多为高温多相间反应等特点才从化学工业中分离出来,形成了独立的工业体系。冶金反应工程学的创立和发展与化学反应工程学的发展密切相关正是冶金与化工历史渊源的继续。

直至 20 世纪 40 年代,人们还没能从众多纷繁的变化中找出化工反应过程的共同规律,化学工业还是一门主要依靠经验和技艺的工艺性行业,远没有达到工程科学的水平。第二次世界大战之后,由于生产技术和设备的更新及规模的不断扩大,特别是石油化学工业日益迅猛发展,在各种新产品的反应过程的开发和新反应器的设计及最佳化操作方面提出了越来越迫切的理论要求。加之,传统的化学动力学和化工单元操作方面的理论发展和实验技术的进步使化学反应工程学理论的诞生有了实际可能。在 1957 年举行的欧洲第一次化学反应工程会议上,首次提出并确定了“化学反应工程学”这一新兴学科的名称。此后又多次举办了化学反应工程的国际学术会议,出版会议论文集等,反映了本学科蓬勃发展的巨大生命力。1962 年列文斯比尔 (Levenspiel) 发表的第一部化学反应工程学专著^[1]以及此后 20 多年来各国学者的努力和许多有关化学反应工程学和反应器分析与设计的专著陆续发表,标志着以经验为主的化学工业已过度到有系统理论基础的阶段。

20 世纪 60 年代开始,冶金工业也取得了令人惊叹的飞速发展,特别是电子技术逐步应用于冶金工业使之日趋大型化、连续化和自动化。正是在这个技术革新日新月异的潮流中,冶金反应工程学应运而生。日本名古屋大学鞭巖教授把化学反应工程学的研究方法和手段应用于冶金领域并在 1972 年出版的专著^[2]中首先使用了冶金反应工程学这一学科名称。在此前后, J. 舍克里 (Szekely)^[3-4], G. H. 盖格 (Geiger)^[5], Y. 宋 (Sohn)^[6] 及 濑川清^[7] 等人的专著出版,以及 1969 年在日本东京召开的首次冶金过程数学模型国际会议和后来的几次国际会议都从理论和实践上充实了冶金反应工程学的内容。十多年来,以冶金反应装置及过程的数学模型为核心的冶金反应工程学得到了前所未有的发展。

我国著名冶金学家叶渚沛早在 20 世纪 50 年代就提出了要应用传输理论来研究冶金过程的主张^[8],堪称我国开展这一领域研究工作的先驱。70 年代以来,郭慕孙等领导的中国科学院化工冶金研究所在许多方面开展了冶金反应工程学研究,并创办了“化工冶金”杂志,刊载了许多这方面的研究动向和成果的论文,对我国冶金反应工程学的发展起了推动作用。1980 年中国金属学会在北京召开的全国冶金系统高等学校的传输原理学术讨论会,促进了这些院校中冶金反应工程的教学和科学研究工作的发展,1982 年在中国金属学会冶金过程物理化学学会内成立了冶金过程动力学学科组并召开了第一次学术会议,此后每隔两年召开一次全国性的学术会议,并于 1986 年的第三次会议上正式改名为冶金动力学及反应工程学术委员会。这三次学术会议的论文集^[9-11]中收集的诸多论文,反映了我国学者在这一新兴学科领域内的研究工作十分活跃和发展相当迅速的局势。各冶金院校从 80 年代起先后开展

了冶金反应工程学的教学与研究生培养工作，并编写了相应的讲义和教材，预示着这一学科的发展后继有人。

1.2 冶金反应工程学的范畴和内容

自然界的物质运动和变化概括起来可分为物理的和化学的两类。前者可以不涉及后者，而化学变化过程却总是伴随着多种物理量（例如温度、压力和浓度等）的变化。因此，实际冶金装置中的化学反应过程的进行必定与热量、动量和物质等的传递过程密切相关。冶金反应工程学，顾名思义，是研究冶金反应的工程问题的科学。它以实际的冶金反应为研究对象，就必须研究伴随各种传递过程的冶金化学反应的规律，它又以解决工程问题为目的，就必须熟悉实现不同冶金反应过程各类反应装置的特性，并把这二者紧密结合起来形成了自己独特的学科体系。图 1-1 概括表示了冶金反应工程学的范畴、主要研究内容及与相关学科的联系等。下面仅就此进行简要说明。

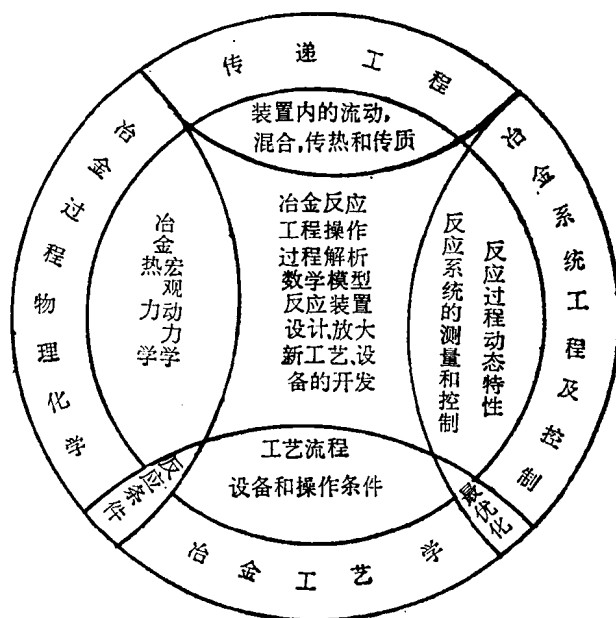


图 1-1 冶金反应工程学范畴及与相关学科的关系

性，并把这二者紧密结合起来形成了自己独特的学科体系。图 1-1 概括表示了冶金反应工程学的范畴、主要研究内容及与相关学科的联系等。下面仅就此进行简要说明。

1.2.1 反应工程学的动力学——宏观动力学

传统的物理化学中的化学动力学是在分子碰撞理论和由量子力学、统计力学导出的绝对反应速度理论基础上，研究纯化学反应的微观机理、步骤和速度，通常称之为微观动力学。而反应工程学中所用到的动力学是考虑了热量、动量和质量传递过程的动力学。其研究方法是把决定上述各传递过程速度的操作条件与反应进行速度之间的关系，用数学公式联系起来，从而给出一个综合反应速度来描述过程的进行。它不追究化学反应本身的微观机理。通常把使用这种研究方法的动力学称为宏观动力学 (macro kinetics)^[12]。

1.2.2 传递过程

所谓传递（或称传输）系指动量、热量和质量的传递，简称“三传”。很早以前，流体力学、传热学和传质学就作为独立的学科发展起来了。但是经过多年的研究和探讨，人们开始认识到三种传递现象之间有许多类似之处，可以有机地结合起来加以研究和论述，早在 1960 年就有了“传递现象”这类专著^[13]。动量、热量和质量的传递是一门研究三类物理量传输的速率过程及其相互联系的科学，它涉及的内容与许多工程领域都有密切的联系。

冶金反应装置中的流体流动和混合情况、温度和浓度分布情况如何都直接影响反应过程，而最终离开反应装置的物料组成则完全由构成该物料的诸微元在装置内的停留时间和所经历的温度和浓度的变化决定。实际冶金装置中的“三传”现象是十分复杂的，当操作条件变化或装置放大时，传递的条件也将发生变化。因此，可以说研究实际装置中的传递过程和上述的宏观动力学，即所谓的“三传一反”是冶金反应工程学研究的最重要的基础。

1.2.3 过程解析

所谓过程系统是指为完成物质的某种物理的和（或）化学的变化而设置的具有不同变换机能的部分组合起来的整体，构成该整体的各个部分称为分系统，而它又可以由更小的亚分系统组成。例如，粗钢生产的过程系统是由炼铁、炼钢和铸锭等分系统构成的，而炼铁分系统又由配料、烧结、热风炉和高炉等亚分系统构成。

冶金反应工程学的过程解析对象主要是基本亚分系统——各冶金反应装置。在上述的“三传一反”研究基础上，对该装置内发生的各种现象和子过程及其相互关系进行综合分析，运用流动、混合及分布函数的概念，在一定的合理简化假定条件下，通过动量、热量和物料的衡算来建立装置的操作过程数学模型，最后求解（解析解或更多情况下的数值解）该数学模型对反应过程进行工程学解析，阐明操作特性及各种参数的变化规律，寻求装置的最优设计和确定最优操作条件。但是，应该指出，对于个别反应装置的最优化条件未必就是整个生产过程系统的最优化条件。因此，冶金反应工程学又有向研究过程系统的整体设计、运行和最优化方面发展的趋势，即与系统工程学密切相关。由于系统工程与最优化理论和方法分属其它学科，本书将不涉及。

1.2.4 比例放大

在反应装置的设计或新技术开发中，常遇到由小型实验装置得到的数据和结果来设计工业规模的生产装置的所谓比例放大问题。在以物理变化过程为主的化工单元操作中，以相似律为基础的比例放大方法有时是很有效的。但是，在以化学反应为中心的冶金反应装置中，应用相似律进行比例放大通常很困难。这是因为要使模型和原型同时满足物理的及化学的多个相似条件几乎是不可能的。因此，在传统的冶金或化工反应装置的设计中，总是应用所谓“逐级放大”法。这个方法的名称本身就表明它是依靠实验探索来逐步完成设计的经验方法，不仅耗资费时，而且常常在逐级放大过程中出现所谓“放大效应”，即在放大过程中，某些经济技术指标下降了。

反应工程学中的比例放大方法是所谓的“数学模型法”。这种方法抓住了反应装置内部进行过程的实质，首先把它分解为化学反应和各类传递等子过程，分别研究其规律，然后，在这些研究的基础上进行合理简化，使得能够用数学方程来描述这些子过程，而反应装置内部发生的行为和结果就可以通过这些方程联立求解获得。由于化学反应本身的规律是不因设备尺寸而改变的，完全可以在小型实验装置中研究解决。物理的传递过程规律虽然受设备尺寸和结构形状影响很大，但是，如前所述，只要能抓住影响过程的主要物理因素并保持其相似性，应用相似律为基础的放大方法是很有效的。即使由于主要物理因素不明显，必须在大型装置内研究传递过程规律时，也因为只需考察传递过程无需实现化学反应，在满足某

些必须的物理相似条件下, 完全可以选用空气、水和砂子等廉价模拟物料在室温下进行试验来探明传递过程规律, 这种方法通常称为冷模型实验。显然, 即使进行大规模的冷模型装置实验也不需要很多的资金和时间。不仅如此, 数学模型的比例放大法还可以实现比逐级放大法高得多的放大倍数, 在化工领域内已有未经中间试验, 直接由小试验的结果设计生产装置, 已有了放大 17000 倍的报导^[4]。这是由于, 在数学模型法中, 所谓“计算机模拟实验”代替了逐级放大法中的许多中间试验。概括来说, 反应工程学的比例放大法可分为以下几个步骤:

(1) 小型实验研究化学反应的规律, 建立宏观动力学方程, 确定宏观动力学参数;

(2) 冷模型试验研究传递过程规律, 建立传递过程方程, 确定各类传递过程参数;

(3) 计算机联立求解(1)和(2)中建立的方程, 预测实际反应装置的性能, 优选装置尺寸和操作条件;

(4) 在(3)的计算结果指导下, 建造中间试验装置, 检验数学模型的等效性, 修改、确定模型参数;

(5) 根据修正后的数学模型, 计算机设计生产规模的反应装置。

在有前人研究结果或有现有类似装置的经验数据时, 步骤(2)有时可以略去。

1.3 冶金反应工程学的数学模型

冶金反应工程学的核心就是对冶金反应装置中的操作过程进行定量的工程学解析。因此, 不论是在改进和强化已有的生产装置的操作中找寻最优化条件, 还是在新技术、新设备开发过程中, 指导设计解决放大的问题, 都必须对所研究的对象进行定量的描述, 即用数学公式来表达各类不同参数间的关系, 这就是数学模型。根据研究的对象的复杂程度, 所要描述的范围及要求的精度和对过程的认识程度不同, 数学模型的简繁程度也是不同的。但是, 冶金反应工程研究中的数学模型一般都包括下面四部分内容。

1.3.1 宏观动力学方程式

冶金反应工程学研究中的宏观动力学方程式通常是所谓的综合反应速度式, 即同时考虑化学反应和物理的传递过程的速度表达式。对于均相反应可按一般的化学动力学方法来描述。而对冶金过程中更常见的各类多相反应, 则要根据选用的反应过程数学物理模型写出相应的综合反应速度式。当然在建立反应过程的数学模型时, 不需要把与反应有关的所有过程都列入, 而应该排除对实际反应过程的速度本质上几乎没有影响的子过程来建立尽可能简化的数学模型。至于综合反应速度本身, 根据体系的特性可以表达为单位床层体积、单个颗粒、某相的单位体积或单位面积等为容量因素的速度, 因而可能有不同的表达形式。

用上面方法导出的综合反应速度式中的动力学参数, 例如, 反应速度常数、边界层传质系数和多孔固体内的扩散系数等, 在没有准确的可利用数据时, 通常要通过小型实验装置来获得最基础的资料。本书第一篇将要详细讨论这方面的内容。

1.3.2 装置中传递过程规律的数学表达式

对于可以看作等温过程的数学模型只需建立流动和传质过程的数学表达式, 而对于非等

温过程则还需要写出各种传热过程的方程。传递过程规律一般也要通过实验求得，其中冷模型实验能够提供可靠的数据；当然也可以借用现有类似生产装置的和文献中报导的数据。

1.3.3 各种衡算式

在上述两类基础资料具备之后，便可以就反应装置内某一代表性单元体积（有时可以是整个反应器的体积）内的各相，对所研究的物理量（例如质量、热量和动量等）列出一定时间内的输入量、输出量和积累量；因此，就此单元体积的各物理量的衡算通式可写成：

$$\text{输入速度} - \text{输出速度} = \text{积累速度} \quad (1.1)$$

此表达式看似简单，在实际应用中却变化无穷。它是冶金反应工程学的数学模型中最基本的方程，将贯穿于本书的始终。质量（或称物料）和热量衡算式分别可表达为：

$$\text{流入速度} - \text{流出速度} - \text{反应消耗速度} = \text{积累速度} \quad (1.2)$$

$$(1) \quad (2) \quad (3) \quad (4)$$

$$\text{伴随物料流入的热输入速度} - \text{伴随物料流出的热输出速度}$$

$$(1) \quad (2)$$

$$+ \text{反应放热速度} - \text{与系统外热交换的热损失速度} = \text{热积累速度} \quad (1.3)$$

$$(3) \quad (4) \quad (5)$$

对各种不同类型的反应装置和操作条件，上述两式中的某些项可以略去，可参照表 1-1。为简单起见，表中用式(1.2)和式(1.3)中各项下面的序号代表相应各项。

表 1-1 不同条件下的衡算式写法

条 件	物 料 衡 算 式	公式号	热 量 衡 算 式	公式号
间歇式	$-(3) = (4)$	(1.4)	$(3) - (4) = (5)$	(1.7)
连续式（稳态）	$(1) - (2) - (3) = 0$	(1.5)	$(1) - (2) + (3) - (4) = 0$	(1.8)
半间歇式	$(1) - (2) - (3) = (4)$	(1.6)	$(1) - (2) + (3) - (4) = (5)$	(1.9)
绝 热			$(1) - (2) + (3) = (5)$	(1.10)

动量衡算式可以应用流体力学中的动量平衡方程及实际粘性流体的运动微分方程，即纳维·斯托克斯方程；流体通过填料床层流动时的压降可以应用厄贡（Ergun）方程；这些将在后面章节中遇到时讨论，这里不再赘述。

应该指出，为使数学模型简化，当流体流经反应装置前后压差变化不大时，通常不列动量衡算式，而对于接近等温操作的过程，则可不列热量衡算式。但是，许多冶金反应过程是热效应不可忽略的非等温过程，这时就必须联立求解物料和热量衡算式，来获得反应装置内各相中的浓度（或转化率）和温度的分布。

1.3.4 参数计算式

上述三个部分的表达式中必然包含各种参数，例如动力学参数、传递过程的速度参数及各类热和物理性能参数等。参数计算式是数学模型中不可缺少的部分。当然，并非所有参数都要实测获得，许多参数尽可从有关文献中引用相适应的计算式。但是，有些重要参数，例如体系内的相界面积、相间传递系数等常常需要实验求取。

由上面讨论可以看出，冶金反应工程学中的数学模型化方法，决不是纯理论的研究，而

是针对实际应用的冶金反应装置，采用实验研究和理论分析并举的方法来建立数学模型的。它与传统的实验研究方法的区别仅在于反应工程学的理论提供了把复杂的实际过程分解为比较简单的子过程的实验研究方法，从而不仅大大减少了实验的次数和规模，而且在不同程度上触及了过程的本质。在这些实验的基础之上，通过数学模型化的方法，借助于现代大型电子计算机这一有效的计算工具，实现了普通实验方法难以作到的各种计算机模拟实验，为反应过程的开发、新型反应装置的设计及最优化操作条件的确定等提供大量的可靠根据。

1.4 冶金反应装置概述

由于冶金生产中的大部分原料是成分复杂、物理和化学性能各异的天然矿石，冶金反应多为复杂的高温多相非催化反应，再加上冶金产品要求的多样性，完成具有上述特点的冶金反应的装置种类繁多，结构性能各异，欲将其特性通用化是相当困难的。为了便于讨论和研究，常常根据不同方式将其分类，如表 1-2 所示。各类反应装置的操作特性将在以后的章节中分别讨论。在第二篇——冶金反应工程学基础部分中，对于均相体系，将按物料的流动方式进行分类，讨论一些基本反应器及其操作特性。在第三篇——冶金反应装置操作解析中，根据绝大多数冶金反应为多相反应的特点，将按反应装置内的主要反应的相态分章进行讨论。

表 1-2 冶 金 反 应 装 置 的 分 类

分类依据	反 应 装 置 类 别		冶 金 反 应 装 置 实 例
形 状	管 式 槽 式		竖炉、回转窑 转炉
操 作 方 式	间歇式 连续式 半间歇式		转炉吹炼 竖炉移动床、回转窑 喷粉精炼装置
物 料 流 动 状 态	完全混合 活塞流 非理想流动		理想化处理的槽型装置 理想化处理的管式装置 流态化床
反 应 体 系 相 态	均 相		气体燃烧器
	多相	气-固 液-固 气-液 液-液 固-固 气-液-固	气固流化床、沸腾焙烧、固定床 浸出槽、铸锭模、连铸机 转炉 溶剂萃取槽、喷粉精炼装置 回转窑 闪速熔炼、烧结机、平炉、高炉
传 方 热 式	外部热交换 绝 热		高炉炉缸 近似处理的装置

参 考 文 献

〔1〕 Levenspiel O.: *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley, 1962
 〔2〕 鞭巖, 森山昭: 冶金反应工学, 養賢堂, 1972

- 〔3〕 Szekely J. : *Rate Phenomena in Process Metallurgy*, Wiley-Interscience, New York, 1971
- 〔4〕 Szekely J. : *Fluid Flow Phenomena in Metallurgy*, Academic Press, 1979
- 〔5〕 Geiger G.H. et al : *Transport Phenomena in Metallurgy*, Addison Wesley, 1973
- 〔6〕 Sohn H. Y., Wadsworth M. E. : *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum, 1979
- 〔7〕 瀬川清: 鉄冶金反応工学, 1977
- 〔8〕 纪念叶诸沛所长逝世十周年专刊, 化工冶金, No3, 1981
- 〔9〕 冶金反应动力学学术讨论会论文集, 1982, 4 (重庆)
- 〔10〕 第二届冶金反应动力学学术会议论文集, 1984, 5 (鞍山)
- 〔11〕 第三届冶金过程动力学和反应工程学学术会议论文集, 1986, 5 (成都)
- 〔12〕 Krevelen D.W.V. : *Chemical Reaction Engineering*, 1st European Symposium of Chemical Engineering, Pergamon Press, 1957
- 〔13〕 Bird R.B. et al : *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, 1960
- 〔14〕 Gamon et al, CEP, 1965, 61(6), 57

习 题

1. 冶金反应工程学与传统的冶金学有何区别和联系?
2. 冶金反应工程学的体系及与相关学科的关系如何?
3. 冶金反应工程学研究问题的方法有什么特点及优点?
4. 如何理解冶金反应工程学在冶金生产和科学研究中的作用和任务?

第一篇 冶金宏观动力学概论

在绪论中已交代了微观动力学和宏观动力学的区别,明确了反应动力学模型在冶金反应工程的数学模拟法中的地位 and 作用。给出可靠而精确的反应动力学模型,是冶金宏观动力学的任务。就反应



而言,化学反应动力学(微观动力学)研究它的反应机理,即研究A与B经过哪些步骤得到产物C和D,哪一步是限制步骤,求得反应速度常数 k 和反应级数 n ,最后考虑温度的影响,求出反应的活化能 E ,给出反应速度表达式。在理论上是基于液体理论和固体理论,运用气体分子运动的碰撞理论和由统计力学、量子力学得到的绝对反应速度理论,研究化学反应机理,预测反应速度。但是,对反应物A和B如何达到反应区,产物C和D又怎样离开反应区,以及反应热的传递和反应区中温度分布对反应本身的影响等均不涉及。有固体参加的反应,固体结构(如表面的粗糙程度,有孔还是无孔,孔径大小及分布等)对反应速度和传质传热都有显著影响,随反应进行固体结构发生变化,也影响化学反应速度。这些在传统的化学反应动力学中,都不是研究的对象。冶金宏观动力学,则要研究化学反应速度和物质传递与反应热传递速度及它们之间相互关系。如在气-固和液-固反应体系中,不但研究相界面的化学反应速度,也研究物质和热量在气相和液相中的传递,在气-固和液-固相界面的传递。随着化学反应的进行,固体结构变化(如孔结构改变)引起相界面物质和热量传递规律的变化,反过来这又会影响化学反应速度。因此,冶金宏观动力学把化学反应和与其相关的物质传递及能量传递结合起来研究,写出包括反应速度和物质传递速度的体系综合速度(亦称总包速度)的数学表达式。它与表征反应器内流动、混合和质量与能量传递的数学模型表达式相关联,去求解反应器的主要性能指标和反应操作的最佳条件。尽管如此,并不能说化学反应动力学不重要,恰恰相反,冶金宏观动力学是以化学动力学为基础,接受它的全部理论成果。如对化学反应机理研究,化学反应级数,反应速度常数,反应活化能等,都是冶金宏观动力学必要的重要参数。把化学反应的研究置于反应器的环境中,强调反应过程与物质和能量传递过程的相互联系,并用数学语言来描述,着眼于数学模型的真实、简单和实用,是冶金宏观动力学的特征。

第二章 反应动力学基础

2.1 反应动力学的基本概念

人们熟悉的均相化学反应速度是体系组成、温度和压力的函数。非均相化学反应速度,

除了相组成、温度和压力的影响外，与之有关的传质传热的影响特别重要。动力学研究的目的就是确定反应过程由哪些步骤组成，找到最慢的步骤（控制步骤），确定影响反应速度的参数，写出反应速度的数学模型。

2.1.1 反应速度

在一定温度下，化学反应



反应物A与B相互作用，生成产物Q与S，则按反应物A与B的消耗速度定义反应速度为

$$r_A = -\frac{dN_A}{dt} \quad r_B = -\frac{dN_B}{dt}$$

按产物Q与S的生成速度定义反应速度为

$$r_Q = \frac{dN_Q}{dt} \quad r_S = \frac{dN_S}{dt}$$

由式(2.1)化学反应的计量关系，用不同组分所表示的反应速度间有下列等式关系

$$-\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dN_Q}{dt} = \frac{1}{s} \frac{dN_S}{dt} \quad (2.2)$$

式中 a, b, q 和 s 是反应方程式中各组分的化学计量系数， N_A, N_B, N_Q, N_S 分别表示这四种物质的物质的量 (mol)。用式(2.2)中每一项都可以表示此反应的反应速度。

在研究具体化学反应时，为便于比较，常按不同强度基准表示反应速度。对式(2.1)化学反应，写成一般化的形式，用 N_j 表示A、B、Q和S中任一组分的物质的量， ν_j 表示 j 组分的化学计量系数，则按单位流体体积计的反应速度为

$$r_j = \frac{1}{\nu_j V} \frac{dN_j}{dt} \quad (2.3)$$

其中对反应物 ν_j 取负值，对产物取正值。

流体-固体反应，按固体单位质量计的反应速度为

$$r'_j = \frac{1}{\nu_j W} \frac{dN_j}{dt} \quad (2.4)$$

在流体-流体和流体-固体反应中，按单位相界面积计的反应速度是

$$r''_j = \frac{1}{\nu_j S} \frac{dN_j}{dt} \quad (2.5)$$

也可按固体组分单位体积计其反应速度为

$$r'''_j = \frac{1}{\nu_j V_s} \frac{dN_j}{dt} \quad (2.6)$$

对均相反应

$$\begin{aligned} r_j &= \frac{1}{\nu_j V} \frac{dN_j}{dt} = \frac{1}{\nu_j V} \frac{d}{dt} (C_j V) \\ &= \frac{1}{\nu_j V} \left(V \frac{dC_j}{dt} + C_j \frac{dV}{dt} \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

式中 C_j 是组分 j 的摩尔浓度 (kmol/m^3)。当反应容积不变时, 式(2.7)简化为

$$r_j = \frac{1}{\nu_j} \frac{dC_j}{dt} \quad (2.8)$$

在这种情况下, 只要测得 j 组分的浓度变化, 就可以得到反应速度。

在实际应用中, 常用反应的物料转化率和反应程度, 来表示已发生的反应量, 进而用它们表示反应速度。对于化学反应 (2.1), 定义转化率为

$$X_A \equiv \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad X_B \equiv \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}} \quad (2.9)$$

转化率 X_A 和 X_B 直接表示了反应进行到什么程度。上式中 N_{A0} 和 N_{B0} 分别是 A 和 B 的初始量。由式 (2.1) 反应的计量关系, 则

$$X_A = \frac{b}{a} \frac{N_{A0}}{N_{B0}} X_B \quad (2.10)$$

把式(2.9)写成一般形式, 即 j 组分转化率为

$$X_j = \frac{N_{j0} - N_j}{N_{j0}} \quad (2.11)$$

$$\text{则有} \quad N_j = N_{j0}(1 - X_j) \quad (2.11)'$$

代入式 (2.3), 得转化率表示的反应速度

$$r_j = - \frac{N_{j0}}{\nu_j V} \frac{dX_j}{dt} \quad (2.12)$$

反应程度的定义是

$$\xi \equiv \frac{N_j - N_{j0}}{\nu_j} \quad (2.13)$$

其数值对反应中的任何组分都相同, 则

$$N_j = N_{j0} + \nu_j \xi \quad (2.13)'$$

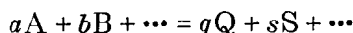
式中 N_{j0} 是 j 组分的初始量。把由式(2.3)表示的反应速度写成用反应程度表示的反应速度为

$$r_j = \frac{1}{\nu_j V} \frac{dN_j}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.14)$$

2.1.2 反应级数

在研究化学反应时, 如果反应是一步完成的, 称为简单 (或单一) 反应。如果反应物质不是一步反应就变成生成物, 而是要经过几步才完成的, 则称为复杂反应。这样的复杂反应可看作是由许多简单反应组成的, 此时的简单反应称为基元反应。

对于化学反应



根据质量作用定律, 在一定温度压力下, 其反应速度为

$$r = kC_A^a C_B^b \cdots \quad (2.15)$$

即化学反应速度与反应组分浓度适当方次之积成正比, 比例系数 k 称为反应速度常数。速度