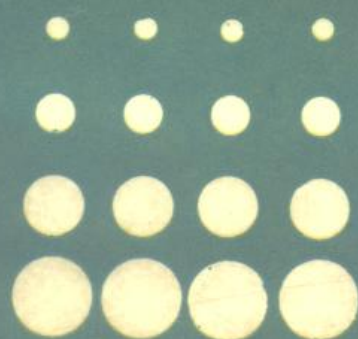
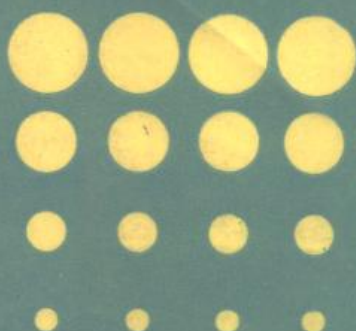


中国建筑工程出版社

QI-GU FANYING



气-固反应

[美] J·塞克利 J·W·埃文斯 H·Y·索恩 著

胡道和 译 王荣年 沈慧贤 校

54.11.13
658
dl

气 - 固 反 应

J. 塞 克 利
【美】 J. W. 埃 文 斯 著
H. Y. 索 恩

胡道和 译
王荣年 沈慧贤 校

31577/1-1

中国建~~筑~~工业出版社

本书作者将有关冶金、化工、建材、环保等工业部门所涉及的气固反应的基本原理加以系统化。从论述单颗粒固体反应的过程与机制入手,结合气体流动、气固传热传质、扩散吸收和化学反应、结构变化等复杂物理化学变化,进而深入对无孔固体反应和多孔固体反应的各类机制与模型的探讨;对研究气固反应的实验技术亦作了较详细的介绍;还介绍了研究气固反应系统的试验设计;最后强调了一些具有工业价值的气固反应的重要性。

本书的特点是系统性和理论性较强,可供冶金、化工、建材、环保等部门有关专业研究生作教材和科技人员基础理论学习参考。

Gas-solid Reactions

Julian Szekely

James W. Evans

Hong Yong Sohn

Academic Press INC. (London) LTD. 1976

* * *

气 - 固 反 应

胡道和 译

王荣年 沈慧贤 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 13¼ 字数: 356千字

1986年12月第一版 1986年12月第一次印刷

印数: 1—2,100册 定价: 3.40元

统一书号: 15040·5063

序 言

近年来,人们对气固反应系统的认识有了很大的进展,这些进展一方面是由于建立起了一些能把结构因素(如孔隙尺寸、粒子大小和孔扩散)的影响考虑在内的、比较完善的数学模型,另一个起重要作用的因素是应用了更为先进的实验技术如电子显微镜、 x 射线衍射仪和孔隙测定仪等,它们结合孔扩散的测试,提供了关键的结构参数的资料,才有可能对新提出的这些模型进行严格的评议。

由于气固反应系统涉及到许多种类的过程操作(Processing Operations),包括氧化铁还原、固体燃料的燃烧、气体燃料的脱硫和固体垃圾的焚烧等,正是它们的社会和经济上的重要性,从而在很大的程度上推动了气固反应系统的新的开发工作。

编写本专著的目的在于提供一个综合性的气固反应系统的资料说明,其中将充分注意到有关的新的开发工作,对单颗粒系统的结构模型、实验技术、测试方法介绍、气固接触系统的设计以及实际应用都是按照统一的风格处理的。

本书具体采用的方法是和化学反应工程用于介绍非均相催化反应速率和过程系统设计的方法相似,更确切地说,是用这种方法对总反应系列中各单一组分分别进行研究和检验,然后再将这些组分综合起来说明整个系统。这样,就大大地加深了对问题的理解,并使结果较之经验模型具有更加广泛的通用性。

非均相催化反应系统与气固反应系统非常类似,后者由于在总反应中有固体直接参加因而更为复杂。当固体被用掉或是进行了化学反应,其结构就不断发生变化,使得系统总是处于瞬变状

态。这就使得对气固反应的分析需要增加一个时间的量纲，而这在研究非均相催化反应时并不需要。气固反应系统这种固有的不稳定性导致了一些复杂的因素，它们又要求进行独创性的、非常规的工作才能解决这些问题。

应该指出，本书中有关气固反应的讨论，稍作修正也可应用于液固反应系统。

本书内容可作为冶金（材料工程）或化工专业研究生一学期课程的教材，此外，还希望这本书能引起更多的从事以气固反应为主的许多领域的过程研究、开发和设计的工程师们的兴趣。

目 录

第一章 绪论	1
第二章 单颗粒气固反应系统的基本原理	8
2.1 引言	8
2.2 单颗粒和运动气流间的传质	10
2.3 气态反应物和生成物通过固体块中孔隙的扩散	23
2.4 吸附和化学反应	34
2.5 传热	47
2.6 气固反应中结构的变化	53
2.7 结论性要点	59
符号	60
参考文献	63
第三章 无孔固体的反应	67
3.1 引言	67
3.2 无孔颗粒的收缩	68
3.3 表现出有收缩的未反应核系统	75
3.4 反应级数对气固反应的影响	92
3.5 与固态扩散相结合的气-固反应	94
3.6 非等温收缩的未反应核系统	96
3.7 结构改变对反应的影响	105
3.8 结论性要点	107
符号	108
参考文献	111
第四章 多孔固体的反应	113
4.1 引言	113
4.2 多孔固体的完全气化	113
4.3 总尺寸不变的多孔固体	130

4.4 结论性要点	177
符号	180
参考文献	183
✓第五章 通过气态中间物时固体间的反应	185
5.1 引言	185
5.2 用碳使金属氧化物还原	187
5.3 焙烧操作	193
5.4 通过气体中间物的固-固反应的理论分析: 受化学动力学 控制的反应速率	195
5.5 结论性要点	212
符号	212
参考文献	214
✓第六章 研究气固反应的试验技术	215
6.1 引言	215
6.2 固体团块的制备	215
6.3 反应速率的测定	218
6.4 固体结构特性	227
6.5 扩散系数的测定	236
6.6 气固反应系统的实验设计	240
符号	254
参考文献	256
第七章 多颗粒系统的气固反应	258
7.1 引言	258
7.2 连续流动系统的某些特性	260
7.3 固定床系统	266
7.4 多颗粒系统气固反应公式的阐述	279
7.5 流态化	298
7.6 在窑、移动床和旋风筒内气固的接触	326
✓7.7 固体颗粒有粒度分布的反应器	337
7.8 结论性要点	340
符号	344
参考文献	350

第八章 具有工业价值的气固反应	353
8.1 引言	353
8.2 氧化铁还原	354
8.3 硫化物的焙烧	363
8.4 固体对二氧化硫 (SO_2) 的吸收	370
8.5 煤的燃烧和气化	382
8.6 固体废料的焚烧	395
8.7 结论性要点	402
参考文献	404
索引	409

第一章 绪 论

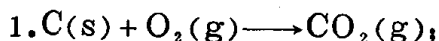
在很多工业化国家的生产工艺中，气固反应占有很重要的地位。气固反应包括的范围很广，仅举少数典型例子如从矿石中提炼金属（氧化铁的还原、硫化物矿的焙烧等）；固体燃料的燃烧；煤的气化以及固体垃圾的焚化等等。进行气固反应所用的典型设备也是不一样的，如图1.1~1.3中所示。

图1.1是典型高炉炼铁的流程简图，其中铁矿石被还原并熔融，最终的产品是铁水。有代表性的高炉直径约10m，高度可达100m，喂入的料子可以是矿石、料粒，也可以是烧结团块，其尺寸约在1~10cm范围内。

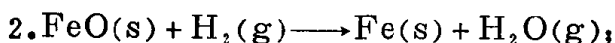
图1.2所示为每天可处理约400t垃圾的现代化的移动格条焚化炉的流程简图。喂入系统的垃圾通常不先经过专门的处理，因而其大小可能由几cm到1~2m不等。

图1.3是焙烧硫化铜矿的流态化床装置简图。送入系统的固体反应物要仔细地筛分，粒度控制在0.01~0.2cm。

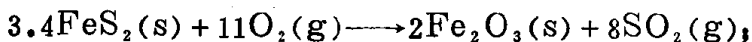
某些有代表性的气固反应为：



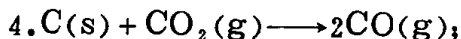
$$\Delta H^\circ = -94,052 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol C}$$



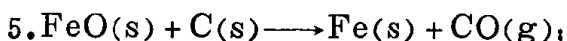
$$\Delta H^\circ = +6,502 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol FeO}$$



$$\Delta H^\circ = -197,650 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol FeS}_2$$



$$\Delta H^\circ = +41,220 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol C}$$



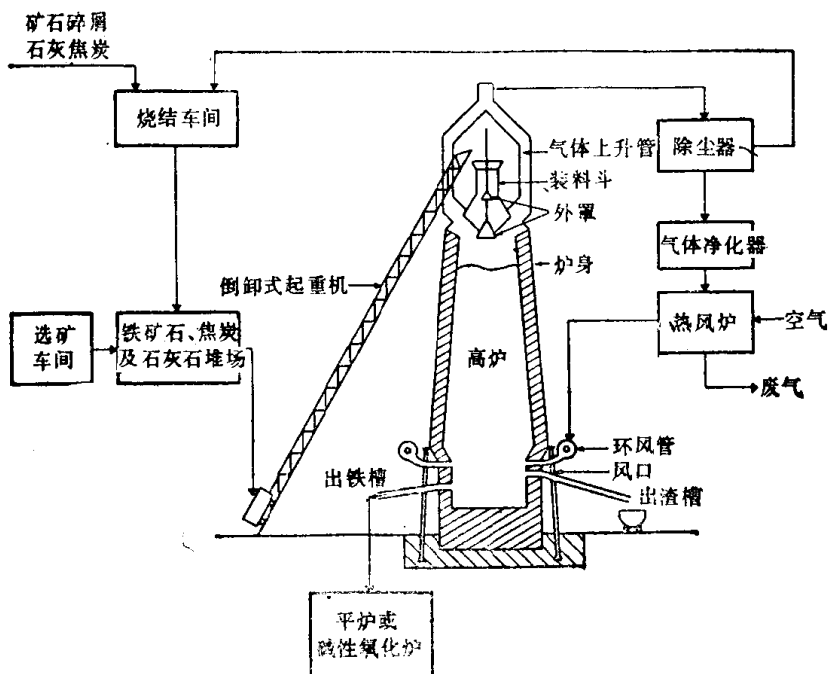


图 1.1 炼铁高炉和辅助装置流程简图

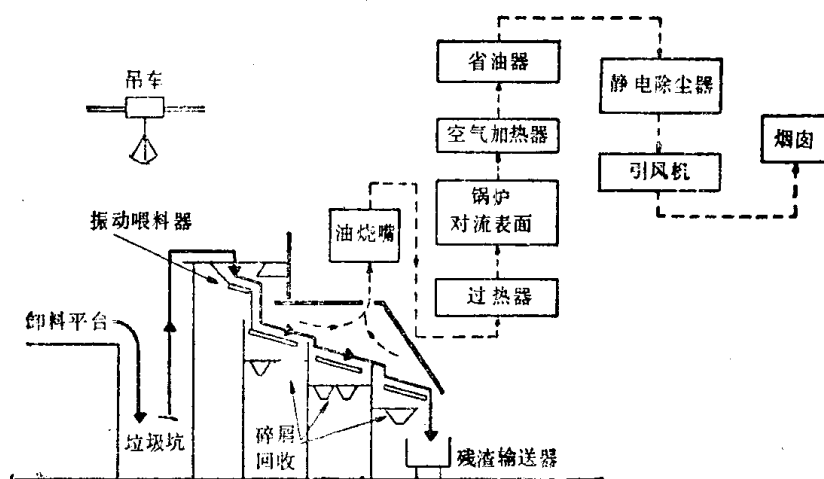


图 1.2 新式垃圾焚化炉流程简图

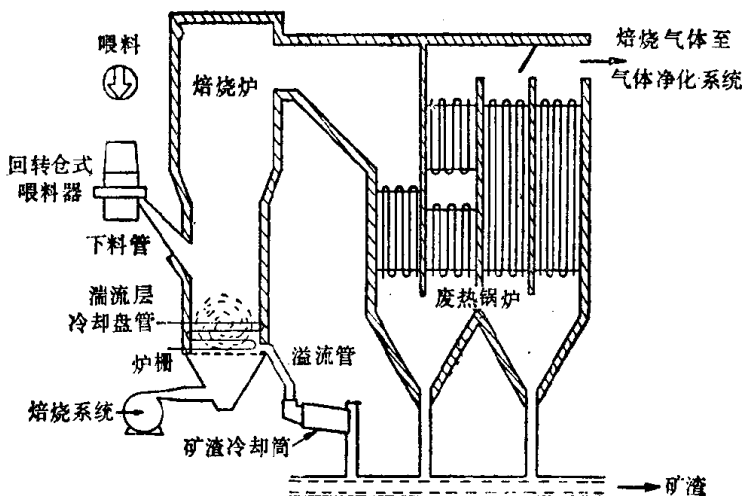
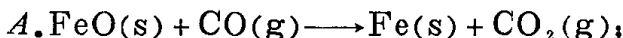
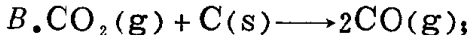


图 1.3 硫化矿石的流态化焙烧炉简图

$$\Delta H^{\circ} = +37,884 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol FeO}$$



$$\Delta H^{\circ} = -3,336 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol FeO}$$



$$\Delta H^{\circ} = +41,200 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol C}$$

在这些反应中，碳的氧化（燃烧）和黄铁矿石的氧化（焙烧）反应是两个高放热反应，而氧化铁用氢还原的反应是微吸热反应。二氧化碳与碳的反应及氧化亚铁与碳的反应都是强吸热反应。对所列五种反应的特征作些说明也许会引起兴趣。

反应 1 和 4 是一种气体和一种固体之间的反应，最终没有固体反应产物，因而当反应完成时，固体也就消失了^①。这类反应中有一些也被称为“气化”。

在反应 2 和 3 中，是一种气体和一种固体之间的反应，最终生成的是气态和固态两种反应产物。

反应 5 乍看起来，似乎不是气固反应，而是两种固体之间的反应，然而，通过连续的反应可以看出，其总的反应过程是通过

① 在煤的燃烧或气化时，严格地讲，这一说法不正确，因为有灰渣生成，虽然灰渣数量只占反应物数量的很小成数。

气态中间物而进行的。实际上，这个系统可以看作是由两对气固反应所组成。

所有气固反应系统的共同特点是其总过程可能包含几个中间步骤。通常，这种中间步骤有以下几种：

(1) 反应物和产物从气相主体中向反应着的固体颗粒内表面作气相扩散(传质)。

(2) 气态反应物或气态产物通过固态反应产物的孔隙或部分已反应的固体孔隙的扩散。

(3) 气态反应物的吸附以及气态反应产物从固体表面上的解吸。

(4) 吸附的气体和固体之间有效的化学反应。

然而在研究气固反应时，我们在考虑了这四个现象(外部传质、孔扩散、吸附/解吸和化学反应)的同时，还要考虑到会影响反应进程的以及进行气固反应所使用的工业装备性能的其他现象。这类其他现象包括传热(反应固体内部与环境气体之间的两种传热)；伴随反应而产生的固体结构变化(如烧结)；以及气体和固体流过产生反应的装备中的情况。下面几章将要论述这些现象以及影响单一料粒反应过程的方式；测定反应速率的实验设计以及工业气固反应器的性能等。虽然本书主要是讨论气固反应，但其方法可以很容易地扩展到许多液固反应系统。

1960年以前，在气固反应领域内的工作者们常将固体反应物认为是致密的连续固体，即不考虑其结构特征。这对某些情况(例如无孔块状铁矿石的还原)是正确的。这种观点肯定是很简明的，因为这种反应系统的数学表达式是比较简单的。在此期间，关于上述四个中间步骤对某一特殊的气固反应的“速率控制”问题，有过很多争议。对氧化铁还原之类的反应曾做了大量的实验研究工作，并且断定其中某一步骤是速率控制的，通常是根据固体转化率对时间，或反应速率对温度所绘得的图线形状来确定的。这种过分简化的作法是有些牵强，如果我们承认各个研究者们对同一系统，根据他们各自测定的结果肯定该反应的速率

是“恒定”的，则他们所测数值的差别可以达到10,000倍，并且由此所定出的活化能也相差3或4倍。这种情况也就说明了为什么早期学者所取得的动力学数据很少能够真正用于工厂设计和操作控制。

近年来，认为多孔固体的反应（例如铁矿粒或烧结料的还原以及用石灰石吸附二氧化硫）至少是和致密固体的反应一样重要，然而将多孔固体反应当作致密连续固体一样来考虑是不合适的。更确切地说，目前认为固体的一些结构参数如固体反应物的孔隙率、比表面积以及孔径的分布都将显著地影响反应速率。描述多孔固体反应的数学模型已经导出，并且在许多情况下已被证实与试验数据相符合。本书将要涉及这种新的“结构”观点。

进一步探讨发现，说反应都是由单一速率控制步骤所确定是不实际的，因为许多因素很可能对总速率起几乎相同的作用。并且这些因素的相对重要性往往会随反应条件如温度、粒径等变化而变化。

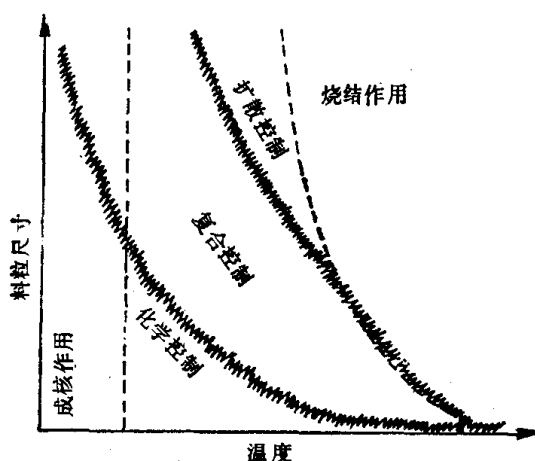


图 1.4 说明温度和料粒尺寸如何确定速率控制步骤以及气固反应中成核作用与烧结作用的重要性

图1.4简要说明两个因素——温度和反应料粒或固体料块尺寸——如何确定速率控制步骤。也可以选择其他因素，例如固体反应程度和料粒的孔隙率，而图1.4是总结我们现有的有关气固

反应的知识而绘得的。当气体分子很容易传递到固体内部反应区时（例如小的料粒），则可望反应是受化学反应步骤所控制。而当化学反应很快（例如高温下），则可能是扩散控制。介于两个极端之间是共同控制的区域。

图1.4还指出了在气固反应时遇到的两种麻烦情况。许多气固反应（例如上述2、3和5的情况）会出现第二固相的成核作用。特别是在低温下，成核作用很慢，足以占固体反应总时间的很大成数。

即使在比其熔点低很多的温度下，大部分多孔固体也会烧结。因此，在气体与多孔固体反应或气体与致密固体反应能产生多孔固体的情况下，温度提高时，反应会受到烧结的影响。烧结和成核现象到目前还没有弄得很清楚，因此，对于我们已有的关于气固反应动力学知识以外的区域，在图1.4中就只能用虚线加以描绘。

所幸，许多气固反应中，成核作用和烧结作用都可以忽略不计。这并不意味着在这种条件下动力学数据的分析与使用是简单的。因为还必须考虑到气相反应物（或产物）向着（或由）固体内部反应区的传质过程，以及与固体结构有关的这一传质过程和反应区的化学反应过程的相互影响。本书的目的是提供作者和其他研究者所进行的研究结果，它导致对气固反应的另一种处理方法，即更符合实际的、目的在于能考虑到工业反应中经常遇到的固体的具体性质。

这个较新的对气固反应的处理方法，在很多方面大量地借助于多相催化理论的发展。在这个领域中研究者们曾对耦合的孔扩散和吸附现象以及多孔固体特性等方面做过大量工作。然而气固反应较之多相催化反应更复杂一些，因为气固反应当固体反应物被消耗时，固体结构可能不断发生改变。这种结构变化的实际表现可能包括固体产物层的不断增长，由于反应而使孔隙加大以及局部反应了的试样被烧结等等。

引用这些资料的目的是，在于想把这类气固反应系统基本的实

验数据和工业气固反应系统设计资料的新发展加以联系汇总。

尤其是在第二章，我们将叙述气固反应的基本组成，即由各个化学和物理过程（如孔扩散和吸附现象）所得的有用资料提供给组合的实际的气固反应系统作为结构单元。

在第三章中我们将叙述各个无孔固体颗粒的反应。在第四章将介绍对单一有孔固体颗粒反应的处理方法。第五章将讨论通过气相中间物而进行的固-固反应。其实例前已作过介绍。第六章将谈到研究气-固系统的实验处理方法，特别是将探讨从前几章所叙述的理论发展的启发下，如何设计合理的试验研究方案。

第七章将讨论如何将单颗粒特性的有关资料应用于设计多颗粒、大规模的系统即填充床、流化床和移动床反应系统。

最后，第八章中我们将介绍一些特殊气固反应系统，结合一些统计指标指出系统的经济重要性以及在经济基础上的合理过程。

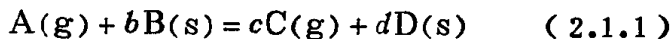
一个成功的研究气固反应系统的方法和基于具体反应过程的设计，都需要小心地从分析和测量以及彼此之间的综合关系中来选择平衡。我们的目的就是希望通过本书所介绍的资料去寻求这种平衡。

第二章 单颗粒气固反应 系统的基本原理

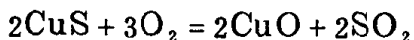
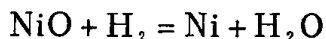
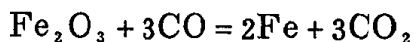
2.1 引言

气固反应系统的最小的代表单元，是单颗粒与运动气流之间的相互作用。鉴于研究单颗粒系统是很简便的，至少在原理上其结果可以推广应用到更复杂的多颗粒群体，因此，本书将用很多篇幅讨论单颗粒系统。

设气固反应的形式为：



b 、 c 、和 d 是化学计量系数。实际举例如下：



颗粒反应的图解示于图 2.1。由此可见，总的反应过程可以概括为以下几个阶段。

反应—扩散

(1) 气态反应物从主气流向固体颗粒外表面转移的气相传质。

(2) (I) 气态反应物通过固体块（包括固体反应物及固体产物的混合物）孔隙的扩散；

(II) 气态反应物在固体块表面的吸附；

(III) 固体块表面的化学反应；

(IV) 气态产物从固体块表面解吸；

(V) 气态反应产物通过固体块孔隙的扩散。

在反应过程中，从 I 到 V 段，必须是按顺序进行的，在扩散的空间域内反应可以同时产生。

(3) 气体产物由固体外表面向气流空间的气相传质。

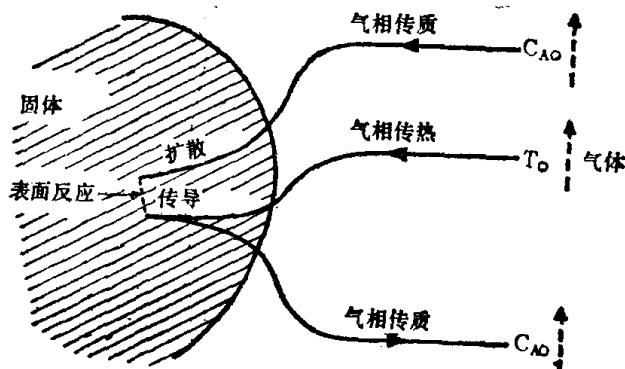


图 2.1 单颗粒料粒与气体间吸热反应的图解表示

传热

对于吸热或放热反应，在扩散与反应过程中还伴随有：

(1) 气流与固体颗粒表面之间的对流（也可能有辐射）传热。

(2) 在固体反应物—产物基体内的导热。

结构改变

反应和传热过程可以引起结构的改变，如烧结或孔隙结构的变化，这就反过来会对总的反应速率产生明显的影响。

从理论上讲，要确切地说明气固反应，所有这些影响都应考虑进去，然而，从目前完成的一些工作来看，在数学模型的推导中，都作了一些简化假设，将其中有些步骤略去或者“合并”。在有些情况下，这些简化假设是被证实了，也可以说是“后验”。另一些情况下，主要是因为缺乏资料而采用比较简化的模型。

下面我们将对构成各个气固反应系统的结构单元的基本步骤作一简要讨论。读者将会看到对他们的处理方法很不一样，因为