

TF01
25
3

高等学校教学用书

冶金反应工程学导论

北京钢铁学院 曲英 合编
中南工业大学 刘今

100415/22

冶金工业出版社



B

491412

前 言

冶金反应工程学是应用传输过程理论和冶金过程动力学等来研究冶金生产及其设备的合理设计、最优操作、最优控制的工程理论和方法的学科，它是建立在现代工艺理论、现代测试技术和现代计算技术基础上的正在发展的新学科。近年来，国外许多学校都设立了类似的课程。

本书是以国内有关院校所用讲义为基础编写的，第一、二、四、五章由刘今编写，第三、六、七、八、九章由曲英编写，全书由曲英最后编审定稿。承肖兴国、吴宗良、谢蕴国、茅洪祥同志对初稿进行了认真的审查和讨论，提出了许多宝贵的意见，仅致以衷心的感谢。

以冶金反应工程学命名的我国自编的教学用书尚属首次，它对于促进冶金的进一步科学化是有益的。但由于编写经验不足及学识水平所限，缺点和错误在所难免，欢迎读者给予批评指正。

编 者

一九八七年九月

符 号 表

A	面积
A_p	非球形粒子外表面积
A_s	球形粒子外表面积
A_t	床层截面积
A	着眼组元
a	比表面积
a_s	球形粒子比表面积
C	脉冲响应函数
C	浓度 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
C_A	组元A的浓度
C_D	曳力系数
C_P	定压摩尔热容
c_P	定压比热容
D	扩散系数
D_e	湍流有效扩散系数
D_s	内扩散系数
D_r	径向混合扩散系数
D_z	轴向混合扩散系数
d	直径
d_a	比表面积当量直径
d_c	床层当量直径
d_b	气泡当量直径
d_p	粒子直径
\bar{d}_p	粒子的调和平均直径
d_s	非球形粒子面积当量直径
d_v	非球形粒子体积当量直径
d_t	床层直径
E	活化能
$E(t)$	停留时间分布函数, E 函数
$F(t)$	停留时间分布函数, F 函数
F_A	A的摩尔流率 [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$]
G	质量流率 [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$]
G	单位质量流率 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
g	重力加速度
g_c	质力换算系数

H	高度
ΔH	焓变
h	传热膜系数 [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]
h_0	填充床综合传热膜系数
h_p	粒子-流体传热膜系数
h_w	床层-器壁传热膜系数
J_D	传质 J 因子
J_H	传热 J 因子
j	物质流 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
K	平衡常数
k	速率常数, 化学反应速率常数
k_f	传质系数
k_g	气膜传质系数
k_l	液膜传质系数
k_p	气膜传质系数 (以压差为推动力)
k_c	气膜传质系数 (以浓差为推动力)
k_v	容量传质系数, $=k_l A/V$
k_Σ	综合速率常数
L	长度
L_f	流化床高度
L_H	传热面高度
L_{mf}	临界流态化高度
l	<i>Prandtl</i> 混合长度
M	分子量
m	质量
N	数目
n	数目, 摩尔数, 反应级数
P	压强
Q	体积流率 [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
Q	热量
q	热流 [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
R	通用气体常数
R_i	床层半径
r	半径
r	反应速率
r_A	以组元 A 的变化表示的反应速率
$r_{(X)}$	金属中杂质 X 的脱除速率
S_e	床层比表面积
T	温度

t	时间
u	速度, 流速
u_t	终速度
u_{mf}	临界流态化速度
u_x	x 方向分速度
u_y	y 方向分速度
u_z	z 方向分速度
V	体积
V_b	气泡体积
V_p	粒子体积
V_R	反应器体积
x_A	组元 A 的转化率
β	体积膨胀系数
δ	边界层厚度, 膜厚度
ϵ	空隙率
ϵ	能量耗散率
$\dot{\epsilon}$	单位搅拌功率
θ	无因次时间, $=t/\tau$
λ	导热系数 [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
λ_r	径向有效导热系数
λ_{ax}	轴向有效导热系数
λ_s	静止流体有效导热系数
μ	粘度, 分子粘度
μ_t	湍流粘度
μ_e	有效粘度
ν	动粘度
ρ	密度
σ	表面张力
σ_0	<i>Boltzmann</i> 常数
τ	停留时间, 空时
τ_m	混合时间
φ_s	形状系数, 球化度

目 录

符号表	Ⅱ
绪 论	1
第一章 冶金工程动力学	6
1.1 化学反应过程的速率	6
1.2 均相反应动力学	8
1.3 均相反应速率方程参数的确定	13
1.4 流-固相反应动力学	17
1.5 气-液相反应动力学	27
第二章 理想反应器	34
2.1 反应器的分类及概述	34
2.2 理想反应器设计	38
2.3 理想反应器的组合	44
第三章 非理想均相反应器	50
3.1 研究方法	50
3.2 响应曲线的类型	53
3.3 管型反应器的扩散模型	56
3.4 多釜串联模型	61
3.5 连续精炼炉混合特性的测定	65
3.6 反应器的组合模型	67
3.7 间歇反应器的混合时间和循环流动	69
第四章 填充床反应器	76
4.1 填充床反应器的类型及应用	77
4.2 填充床反应器中的传输特性	79
4.3 填充床中的传热	83
4.4 填充床中的传质	88
4.5 填充床中流体的混合扩散	89
4.6 填充床反应器的数学模型	89
第五章 流化床反应器	94
5.1 概 述	94
5.2 流化床反应器的优缺点	95
5.3 流态化床中气固相的行为及力学特性	95
5.4 流化床的传热	101
5.5 流化床的传质	104
5.6 流化床的数学模型	105
5.7 流化床反应器在冶金工业中的应用举例	107
第六章 金属和熔渣的接触方式及精炼反应效率	110
6.1 渣钢反应的动力学表达式	110
6.2 渣和金属的接触方式	111

6.3	对几种接触方式解析解的分析	112
6.4	两相反应器的串联	119
第七章	弥散系统	124
7.1	单个颗粒或液滴在流体中的运动	124
7.2	气泡在液体中的运动	127
7.3	液滴或气泡的凝并和破裂	129
7.4	气泡的生成	130
7.5	鼓泡和射流	132
第八章	冶金过程的物理模拟	135
8.1	相似性一般概念	135
8.2	冶金过程物理模拟的特点	139
8.3	物理模拟中的实验技术	141
第九章	冶金过程的计算机模拟	144
9.1	连铸板坯凝固的数学模型	144
9.2	金属液循环流动的数学模型	147
9.3	熔渣-金属界面反应的数学模型	152
附录 1	物理量和化学量的因次	157
附录 2	常用无因次准数	159
附录 3	不同坐标系中的Navier—Stokes方程和扩散方程	160
附录 4	常用物质的物性值选辑	163
	主要参考文献	164

绪 论

1 冶金反应工程学的产生和发展

从本质上说,冶金工程是化学工程的一种,习惯上人们称冶金为高温化工。在钢铁冶金方面,火法冶金即高温过程占主要地位;而在有色金属冶金方面,不仅有高温的火法冶金,也有常温的湿法冶金。电冶金过程既包括高温的电弧冶炼、等离子冶炼、熔盐电解等,也包括常温的水溶液电解过程。所以说,冶金工程是涉及方面很广泛的复杂的生产过程。而从生产过程的核心是化学反应这一点来看,冶金和化工是相同的。

化学工业除冶金以外,还包括陶瓷、酿造、造纸、制碱、制酸、有机合成、石油化工等许多工业部门。相当长的一段时间,它们被看作互不相关的部门独立地缓慢地发展着,技术的传授只能靠师傅的经验。后来,人们发现在各不相同的化工过程中,可以概括和抽象出一些共同的原理。如混合、过滤、沉降、流体输送等都和流动有关,掌握流体流动的规律可以有效控制和改进这些操作。把传热为主要内容的蒸发、加热、冷却、冷凝等归纳到传热过程里,把精馏、浸出、萃取、吸收等归纳到传质过程里,系统研究这些过程的本质及其共同规律,这就促进了化学工程学学科的发展,形成一门独立的工程科学。然而在五十年代中期以前,化学工程还限于上述那些物理过程作为研究对象,把依据物理变化而划分的单元,称为单元操作。化学工厂被看作若干单元操作组成的系统。然而单元操作不能解决有化学反应进行的过程,直到1957年第一届欧洲化学工程学讨论会^[1]提出了以研究化学反应过程为中心的化学反应工程学,事情又前进了一步。自那时以来,化学反应工程学的发展非常迅速,单元操作和反应工程成为化学工程学的两大支柱。在计算机未被广泛应用以前,中间试验被誉为工业化的摇篮。但在计算机广泛应用后,依据反应工程学的原理作数学模拟实验,可以减少中间试验层次实现高倍数放大,甚至直接利用实验室资料设计反应器,这就使得研制新工艺的速度大大加快,代价显著减少。

冶金工程的科学化是从三十年代把化学热力学引入冶金领域开始的,长期以来,冶金过程热力学的研究有了显著的进展并对冶金工艺的进步起了重要作用。热力学是严谨的科学,实验室研究的成果容易在生产中直接应用,因而容易推广。但热力学只解决过程的方向和限度,不涉及“时间”这个参数,所以无法具体描述反应过程。描述反应物质随时间变化的过程属于动力学的范畴。化学动力学也有很久远的历史,但化学动力学从分子的角度研究反应的速率和机理,所以是微观动力学。从分子和分子之间相互作用的观点看化学反应,其速率仅受温度、浓度、时间诸因素的影响,和装置的规模无关。然而在工业装置中,由于流动、传热、传质等现象的影响,不可能象实验室装置那样达到浓度、温度、反应时间完全均匀分布,而浓度、温度、反应时间的不均匀分布必然影响化学反应的进行。在伴有流动、传热、传质现象存在时对化学反应速率和机理的研究,则称为宏观动力学。化学反应工程学正是研究流动、混合、传热、传质等宏观动力学因素对化学反应的影响的学科。

近三十年来,随着石油化学工业各种催化反应被广泛应用和生产规模的大型化,对反应

技术和反应器设计的要求日益提高, 化学反应工程学有了迅速的发展^[2~4]。在冶金方面由于其高温特点, 反应速率大多受传质所控制, 动力学研究和传输现象的关系更为密切。不完备的高温测试技术给冶金过程动力学的研究增加了困难, 再加上冶金装置的设计基本上是靠经验, 所以冶金反应工程学的发展比较缓慢。目前, 冶金反应工程学和冶金过程动力学的研究讨论往往是交叉进行的, 如J.Szekely和N.J.Themelis^[5]、H.Y.Sohn和M.E.Wadsworth^[6]等的著作以及纪念H.Schenck七十岁生日而召开的国际学术讨论会“*Kinetics of Metallurgical Processes in steelmaking*” (1970, 10月) 都带有这种特征。日本学者鞭巖^[7]在本领域系统进行了研究并首先发表了名为“冶金反应工学”的专著, 其他学者如F.Oeters^[8]也开设了相近的课程。对应用传输现象理论和数学物理模拟技术分析冶金过程, 联合国教科文组织国际传热传质中心 (ICHMT) 做了有价值的工作^[9,10]。

冶金科学家叶渚沛是在我国开展这一领域工作的先驱, 虽然他在世时还没有应用反应工程学这个术语。他早在五十年代就提倡用传输现象理论研究冶金过程, 并亲自用化学流体力学、热能平衡和传热的方法研究高炉。他所提出的高炉“三高”冶炼理论、发展氧气转炉和连续铸锭、建设钢铁化肥联合企业等建议, 都是带方向性的预见^[11]。他认为所有冶金过程都不外是化学反应、流体流动、传热、传质的结合, 也是很有意义的思想。八十年代以来, 我国有更多的冶金工作者认识到传输现象和反应工程在冶金研究中的重要性, 为了缩小和世界科学先进水平的差距和促进冶金工程科学的发展, 我国已召开三届冶金过程动力学和反应工程学学术讨论会^[12~14], 交流了研究成果和对本领域状况的认识, 呈现了欣欣向荣的现象。在喷射冶金、复合吹炼、连铸工艺等方面, 也都做了一些基础研究工作。这些都促进了冶金反应工程学在我国的发展。

2 冶金反应工程学的内容和任务

各种冶金装置都可以看作反应器。和化学反应器一样, 冶金装置中也存在反应物浓度、温度、停留时间的分布不均匀现象。例如在搅拌相当强烈的氧气顶吹转炉中, 吹炼后期熔池含碳量和钢水温度尚且不均匀, 渣层附近和熔池深部的温度差可达50°C; 平炉熔池的这种差值就更大了。又如在顶吹转炉吹炼前期, 加入转炉进行造渣的石灰颗粒, 被氧流吹到炉壁附近堆集起来, 石灰块的分布状态对造渣速率必然有很大的影响。焦炉碳化室高度增大, 其燃烧室的高度也要相应增加, 燃烧室上部和下部温度的不均匀会导致干馏产物的裂解, 荒煤气管堵塞和干馏产品质量下降, 这需要改进燃烧室内气体流动现象来解决。七十年代日本等国解剖了许多高炉 (从648到1400m³), 发现高炉中存在一个软熔带, 带中的矿石变成不透气的糊状物, 气流只能从焦炭层透过, 因此软熔带就成为高炉下部的炉气分配盘, 其位置和形状对高炉生产率和焦比有很大关系。因此, 所有冶金装置中, 也有流动、混合、传热、传质等宏观动力学因素对反应速率和生产效果的影响的问题。

在化工和冶金中, 为了实现一个新工艺, 往往要经过“实验室—中间试验—工业生产”这种开发研究步骤。首先在实验室摸索方向, 然后通过中间试验确定技术经济的合理性并取得设计数据, 最后在大工业生产中应用。怎样应用小型试验装置解决大工业装置的设计和制造, 这是工程放大问题。在进行放大时, 不仅是几何尺寸的变化, 而且其中的流动、混合、传热、传质等过程也因尺寸的变化而改变, 以致对浓度、温度、停留时间分布产生

影响。为了使小型试验装置的试验结果能指导大生产装置, 这些分布应当是近似的, 至少主要的因素要相似。

为了在放大过程中把握住反应器的有关因素变化规律, 在采用中间试验时要进行反应器的逐级放大。中间试验对于开发新工艺有重要作用, 例如美国钢铁公司从西德引进氧气底吹转炉炼钢法(OBM法)后, 为了判断该法是否适用于低磷生铁和能否大型化, 在该公司炼钢实验室进行了30吨转炉的中间试验, 发展了喷石灰粉的底吹转炉(Q-BOP法), 根据试验结果在费尔菲尔德和格里各建设了200吨级的大型底吹转炉, 顺利投产并效果良好。日本钢管公司开发顶底复合吹炼(NK-CB法)时, 也经历了水模型—热模型—中间试验—生产的步骤。然而中间试验是相当耗费人力、物力和时间的工作, 因此希望在不影响放大效果的前提下, 尽量减少中间试验的层次。随着电子计算技术的发展, 数学模拟法有了广泛的应用。数学模拟可以节省繁复的逐级放大试验, 实现高倍数放大, 还可以进行优化设计和优化操作的研究, 试验设备只是电子计算机, 改变一个方案只不过更改几个方程或系数。数学模拟试验还可以估计非常极端条件下的情况, 而这是用实物试验所不能做到的。

电子计算机的应用对反应工程学的发展提出了需要和提供了有利条件。原来用解析法不能求解的微分方程, 应用计算机能求出数值解; 有的方程组虽然能用解析法求解, 但计算工作量大, 用计算机可以在短时间求得结果。另一方面, 为了应用计算机分析和控制冶金过程, 也需要用数学模型来描述系统。

综上所述, 反应工程学所包括的内容是相当广泛的。表1对此作了简单的概括。

表 1

任 务	内 容
(1) 反应器内基本现象	研究反应器内反应动力学的控制环节, 以及流动、传热、传质等宏观因素的特征和它们对反应速率的影响。
(2) 反应器的比拟放大设计	依据宏观动力学的规律, 把实验装置科学地放大到工业规模, 确定反应器的形状、大小和反应物达到的转化程度。
(3) 过程最优化	在给定的反应器工艺和设备条件及原料和产品条件(统称为约束条件)下, 选择最合适的操作方法达到最好的生产目标。生产目标除产量、消耗、成本等因素还包括环境、安全等。为运用最优化数学方法, 把要达到的目标用函数形式表达, 称为目标函数。
(4) 反应器的动态特性	研究反应器的稳定性和响应性, 即当过程受到扰动后, 过程所发生的变化以及时间滞后情况, 以找到有效的控制方法。

冶金反应工程学和化学反应工程学在基本内容和方法上是一致的。但冶金过程有以下特点: 1) 冶金过程在高温下进行, 而高温测试手段颇不完备, 获得信息困难且数量少; 2) 高温下化学反应速率快, 传质是控制环节的较多, 基本不涉及催化; 3) 冶金过程所用原料成分复杂种类繁多, 特别在有色冶金中, 杂质比有用金属高出许多倍, 于是不能不考虑许多副反应; 4) 冶金过程所涉及的流体是金属熔体、熔渣或含有矿粉的矿浆, 对这些流体性质的了解比一般流体差; 5) 冶金产品不仅有化学成分的要求, 而且还对组织结构、偏析和夹杂物等有要求; 6) 冶金炉的设计基本上依靠经验。

由于以上特点, 目前冶金反应工程学主要用于解析冶金过程、优化操作工艺和过程控制等, 用于反应器设计方面则较少。由于冶金工业的中间试验难度大, 花费代价高, 应用

反应工程方法解析冶金过程具有特别的意义。

3 冶金反应工程学的研究方法

基于反应工程学的任务（设计、放大或控制），必须对研究对象用数学语言作出定量描述，也就是建立数学模型。原则上说，在各种反应器中所发生的过程不外乎是：1）流体的流动、2）传热、3）传质、4）化学反应这四种现象，对于这些现象都有其基本的数学解析式可以描述。流体流动过程有Navier-Stokes方程，传热过程为Fourier定律，传质过程为Fick定律，化学反应速率为质量作用定律等。这些定律都是微分方程式。为了求解微分方程，还必须有确定的边界条件和方程系数值。

在建立数学模型时，经常要对整个体系或其中一部分进行质量、能量、动量的平衡计算。衡算的原则是守恒定律

$$\boxed{\text{流入速率}} - \boxed{\text{流出速率}} - \boxed{\text{消耗速率}} = \boxed{\text{积累速率}}$$

衡算对象的空间范围称为控制体。控制体可以是整个体系或其某一完整部分（宏观衡算），也可以是小的微元体（微分衡算）。宏观衡算可以简便地得到参量之间的关系式，有较大的实用性。但要想得到体内的浓度分布、温度分布和流速分布，则需依靠微分衡算，微分衡算的结果可以得到描述各现象的微分方程。

由此可知，建立数学方程并不困难。在电子计算机广泛应用后，求得方程的数值解也是能解决的。进行数学模拟的最大困难往往在于确定边界条件和方程中的系数。为了克服这些困难，合理的简化是经常使用的方法，这种简化不同于数学上的近似计算，而是建立在对过程的物理本质的深刻理解和高度概括的基础上的。这种概括和简化首先用物理的语言加以描述，继之用数学的语言加以表达。模型虽经简化但仍能抓住过程的主要矛盾，不失过程的真旨，或至少在一定条件下具有等效性。这种简化的合理性要受实验的检验。

模型中所用的系数，大多是冶金熔体的物理性质（密度、粘度、扩散系数等），熔体的物性数据在实验室可以测定，也可从文献资料中查找。另外一些系数如传质系数、湍流粘度等，和流体的流动状态有关。它们往往要用关联式加以计算，或在模型中作为待定参数，通过模型和实验数据相匹配的方法，进行参数估计。

由于高温测试手段不完备，对高温下的冶金反应器难以直接观测，常需要用相似模型进行研究。根据国内外研究工作的经验，在冷模型中研究高温下的流动现象有相当大的可靠性。模型法的另一优点，是在对现象还不能数学方程描述时，也可用物理模型直接研究，配合因次分析方法找出影响过程的有关规律。物理模型也可以作为检验数学模型的手段。所以，物理模型也是反应工程学中常用的一种方法。

4 冶金反应工程学和有关学科的关系

反应工程学涉及的学科很多，对其相互关系作一简介。

冶金工艺学 传统的冶金学是按照生产部门划分的，如钢铁冶金、重金属和轻金属冶金及稀有金属冶金等。这样的分科是记述各种金属制造过程中的现象，对过程给予定性说明，对现象的本质进行解释，因而属于工艺学性质的学科。而反应工程学则是抽取各种冶金过程的共同规律，讨论解析冶金过程的方法，对反应装置和操作进行设计及控制的工程学

学科。冶金反应工程和各种冶金工艺学是相互配合的，例如新工艺的发明是工艺学的任务，而开发新工艺时的研究方法，则离不开反应工程学。

冶金过程热力学 反应工程中直接应用热力学不多，但在解析时确定系统中的各种常数（如热容、反应热），以及应用平衡浓度作为边界条件时，要利用热力学的数据和计算方法。

冶金过程动力学 动力学是反应工程学的基础；工业上如何实现某一反应，对反应器效率和分析过程的分析，都离不开对动力学特征的认识。冶金过程动力学由于其非催化多相反应的特点，和传输现象密切相关，因而冶金反应工程学和冶金过程动力学往往是相交叉的。

传输现象理论 传输现象理论是反应工程的另一重要基础。宏观动力学因素分布（温度、浓度、反应时间）由“三传”所决定，工程上的放大问题，本质上是了解大装置和小装置中传输条件的差别。所以，没有传输理论知识，不可能很好理解反应工程学。

工程控制论 反应工程中常应用到工程控制论的一些方法，如建立数学模型中的参数估计和系统识别，在操作控制时所涉及的动态响应特性，以及过程优化问题等。由于目前冶金专业的课程设置，本书对此只能略有涉及。而对它们的深入研究和应用，只有留待有志者的进一步开拓。

第一章 冶金工程动力学

化学反应的速率过程是一个重要的研究课题。主要研究化学反应以怎样的速率进行，有哪些因素影响速率，如何加速工业上的过程，如何用数学描述速率过程，如何根据反应的特点设计反应器，等等。如果只研究化学反应的速率和反应的机理，则属于微观动力学，或者叫化学反应动力学，是物理化学的任务。如果考虑到反应在工业装置中进行，必然会因为温度、浓度、流动速度及混合的不均匀，造成反应条件的复杂性。这些外界条件的变化给反应速率带来的影响有时是很大的，往往与实验室中进行的微观动力学结果有很大的出入，但研究这种情况下的速率过程更有现实意义，也更为复杂和困难。这种过程涉及到传热、传质和流动，其相互关系错综复杂，涉及到的体系也很复杂，反应物及反应器的几何形状也无法简单地用数学描述，研究这种情况下的速率问题属于宏观动力学的范围。在计算机科学尚未充分发达的时代，这种研究是很困难的，只有在现代，才有可能进行真正的宏观动力学研究，并解决在研究中碰到的许多复杂问题。宏观动力学是冶金反应工程学的理论基础之一。

1.1 化学反应过程的速率

1.1.1 化学反应的分类

研究化学反应速率，首先要对化学反应加以分类，相同种类的反应有相同的规律。分类方法很多，各种分类方法各有利弊。

最普通的分类方法是按照反应物的相分类。冶金过程中所涉及到的反应按相分类如表 1-1 所示。

表 1-1 冶金反应按相分类表

均相反应	气相反应	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$
	液相反应	$2\text{CuS} (l) = \text{Cu}_2\text{S} (l) + 1/2\text{S}_2 (l)$
非均相反应	气-固相反应	$\text{Fe}_2\text{O}_3 (s) + \text{H}_2 (g) = 3\text{FeO} (s) + \text{H}_2\text{O} (g)$
	液-固相反应	$\text{AlOOH} (s) + \text{NaOH} (l) = \text{NaAlO}_2 (l) + \text{H}_2\text{O} (l)$
	气-液相反应	$[\text{C}] (l) + 1/2\text{O}_2 (g) = \text{CO} (g)$
	液-液相反应	$[\text{Mn}] (l) + (\text{FeO}) (l) = (\text{MnO}) (l) + \text{Fe} (l)$
	固-固相反应	$\text{W} (s) + \text{C} (s) = \text{WC} (s)$

- 另外，按照反应分类可分为：
- (1) 单一反应 $A \longrightarrow R$ 型
 - (2) 可逆反应 $A \rightleftharpoons R$ 型
 - (3) 平行反应 $A \begin{matrix} \nearrow R \\ \searrow S \end{matrix}$ 型
 - (4) 串联反应 $A \longrightarrow R \longrightarrow S$ 型

还可根据反应进行的条件来划分，如：

- (1) 等温反应与变温反应；
- (2) 恒容反应与变容反应；

(3) 常压、高压与减压反应。

1.1.2 化学反应速率

反应速率是以单位时间单位体积（或面积）内的反应物消耗量或产物生成量来表示的。如有下面的均相反应：



若以单位流体体积内反应物A消耗的摩尔数表示，则反应速率 r_A 可表示为：

$$r_A = -\frac{dn_A}{Vdt} \quad (1-2)$$

当A与B的计量系数相同时，同样可以用B的消耗量来表示其反应速率，或者用产物来表示反应速率。如计量系数不同则应写成下式：

$$\frac{r_A}{a} = \frac{r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_Q}{q} \quad (1-3)$$

当反应是在恒容条件下进行时，则可用浓度变化表示反应速率：

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (1-4)$$

此外，也可用其他基准来代替体积，如是非均相反应系统，用固相的质量(W)、两相接触面积(A)、固体体积(V_s)或反应器体积代替体积来表示反应物的反应速率：

$$r_{iw} = -\frac{dn_i}{Wdt} \quad (1-5)$$

$$r_{iA} = -\frac{dn_i}{Adt} \quad (1-6)$$

$$r_{iV_s} = -\frac{dn_i}{V_s dt} \quad (1-7)$$

而且

$$W r_{iw} = A r_{iA} = V_s r_{iV_s} \quad (1-8)$$

$$r_{iV_s} = r_{iA} a_p = r_{iw} \rho \quad (1-9)$$

1.1.2.1 反应速率与浓度的关系

经验证明基元反应的速率与反应物浓度的乘积成正比，其中各浓度的方次就是反应式中各成分的系数。如果基元反应为：



则

$$r_A = k C_A^a C_B^b \quad (1-11)$$

这称为质量作用定律。非基元反应，只有分解为若干个基元反应时，才能逐个适用质量作用定律。式中的比例常数 k 称为反应速率常数，它主要随温度变化而变化。

反应物分子在碰撞中一步直接转化为生成物分子的反应称为基元反应。基元反应的速率方程可以直接写出来，但是大多数的实际反应并非基元反应，而且其机理并不一定都已研究过，所以只能由实验确定。如果一般的非基元反应以下式表示：



反应速率常以指数方程的形式表示：

$$r_A = k C_A^a C_B^b \dots \quad (1-13)$$

r_A (或 r_B) 表示反应物的消失速率。指数 α 、 β 、……是由实验归纳出来的， α 为反应物 A 的反应级数， β 为反应物 B 的反应级数， $n = \alpha + \beta + \dots$ ，为此反应的级数。 α 、 β ……不一定和计量系数 a 、 b ……相同，只是基元反应才有 $\alpha = a$ ， $\beta = b$ ，……。

反应级数 α 、 β 、……表明某一反应物浓度对于反应速率的影响程度，如对 A 为 0 级，则说明此物质浓度对反应速率无影响。

基元反应中反应物的系数 a 、 b 表示发生反应时碰撞的分子数，所以它是整数；而 α 、 β 、……这些是由实验归纳的数值，不一定是整数，可能是整数、分数或负数，其数值随实验条件的变化而异。例如当反应物暂时发生反应，而又是可逆的，那么从反应物看，似乎没有发生变化（例如催化剂），或者由于它过量存在，以致其浓度减小的量几乎可以忽略不计，则反应物的反应级数可视为零级，特别是在下面两种情况下如此^[1]。

(1) 反应的初始阶段。当用一种非常灵敏的方法测定产物的浓度时，在反应的初始阶段，反应物的浓度变化可以忽略不计，故可认为反应速率基本上与各反应物的浓度无关。这样就可以获得零级反应的速率关系式：

$$r = k C_{A_0} C_{B_0} \dots = k_1 \quad (1-14)$$

(2) 除反应物 A 之外，其它反应物都是过量存在。在这种情况下，除 A 之外的反应物浓度变化极小，几乎可以忽略不计，这些反应物的反应级数为零。若反应物 A 的级数为 α ，则总反应级数也为 α ，因为反应速率只与 C_A 的 α 次方成正比，故叫做拟 α 级反应。

1.1.2.2 反应速率与温度的关系

反应速率常数 k 是反应的特征数值。温度对速率常数的影响，可用 *Arrhenius* 的经验方程式表示：

$$k = A e^{-E/RT} \quad (1-15)$$

活化能的概念只有对基元反应才有明确的物理意义。而绝大多数反应都是非基元反应，因此直接由实验数据按上式得到的只是表观活化能，是组成该非基元反应各基元反应活化能的代数和。 k 对 T 的敏感性因温度而异，对给定反应，反应速率与温度的关系在低温时比高温时更加敏感。活化能越大，则该反应对温度越敏感。所以说活化能不仅是反应进行难易程度的标志，也是反应对温度敏感性的标志。

另外，催化剂的加入、压力的变化、在溶液中反应时离子强度的变化，都能影响反应速率，但在一般情况下，主要考虑温度的影响。

1.2 均相反应动力学

均相反应是指气相或单一液相中发生的反应。通常液相中的反应可认为是恒容反应，气相反应因受压力变化影响，又可分为恒容及恒压两种情况来考虑。

1.2.1 等温恒容反应的速率方程

前面所讨论的反应速率的定义，一般是对间歇反应器而言，对于连续流动反应器，其动力学方程将在下一章介绍。

1.2.1.1 单一反应速率方程式

由一个计量方程所描述的反应，若为不可逆反应，则可用一般式表示为：



若为一级反应，则

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (1-17)$$

如果初始浓度为 C_{A_0} ，则可积分如下：

$$\int_0^t k dt = -\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} \quad (1-18)$$

$$kt = -\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} \quad (1-19)$$

或

$$C_A = C_{A_0} e^{-kt} \quad (1-20)$$

如以 x_A 表示A的转化率，则

$$x_A = (C_{A_0} - C_A) / C_{A_0} \quad (1-21)$$

并将 x_A 代入式(1-19)，则

$$-kt = \ln(1 - x_A) \quad (1-22)$$

若为由下述一般式表示的反应



并且假定为二级反应时，其反应速率方程为：

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B \quad (1-23)$$

如 $C_{A_0}/C_{B_0} = a/b$ ，则在整个反应过程中， C_A/C_B 始终会保持这一比值，即 $C_A/C_B = a/b$ ，于是速率方程式可写成：

$$r_A = kC_A C_B = kC_A C_A \frac{b}{a} = k' C_A^2 \quad (1-24)$$

若 $a=b$ 时， $k=k'$ ；若 $a \neq b$ 时， k 与 k' 差 a/b 倍。

如 $C_{A_0}/C_{B_0} \neq a/b$ ，这时可设

$$C_{A_0}/C_{B_0} = M \quad (1-25)$$

任一瞬间

$$C_A = C_{A_0}(1 - x_A) \quad (1-26)$$

$$C_B = C_{B_0}(1 - x_B) \quad (1-27)$$

则

$$r_A = kC_{A_0}C_{B_0}(1 - x_A)(1 - x_B) \quad (1-28)$$

设

$$\alpha' = \frac{b}{a}M \quad (1-29)$$

则

$$x_B = \alpha' x_A \quad (1-30)$$

故

$$\begin{aligned} r_A &= kC_{A_0}^2 \frac{1}{M} (1 - x_A)(1 - \alpha' x_A) \\ &= k' C_{A_0}^2 (1 - x_A)(1 - \alpha' x_A) \end{aligned} \quad (1-31)$$

式中

$$k' = k \left(\frac{1}{M} \right) \quad (1-32)$$

积分式(1-31)可得：

$$kt = \frac{M}{(1 - \alpha')C_{A_0}} \ln \frac{1 - \alpha' x_A}{1 - x_A} \quad (1-33)$$

假如 C_A 、 C_B 的级数不是整数，最通常的情况是

$$r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (1-13)$$

$$\alpha + \beta = n \quad (1-34)$$

$\alpha = \beta > 0$ ，但是不等于1，则

$$-kt = \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^\alpha C_B^\beta} \quad (1-35)$$

这时只能用数值积分求解，或用图解法。

单一反应的动力学方程式及其积分式见表1-2。

表 1-2 等温恒容不可逆反应的动力学方程式及其积分式

反 应	动力学方程式	动力学方程式的积分式
零级 $A \rightarrow R$	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$kt = C_{A_0} - C_A$
一级 $A \rightarrow R$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$kt = \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = \ln \left(\frac{1}{1-x_A} \right)$
二级 $2A \rightarrow R$ $A + B \rightarrow R$ ($C_{A_0} = C_{B_0}$)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = \frac{1}{C_{A_0}} \left(\frac{x_A}{1-x_A} \right)$
$A + B \rightarrow R$ ($C_{A_0} \neq C_{B_0}$)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$	$kt = \frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_B C_{A_0}}{C_A C_{B_0}}$ $= \frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{1-x_B}{1-x_A}$
n 级 $A \rightarrow R$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$	$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A_0}^{n-1}} \right)$

1.2.1.2 串联反应速率方程式

串联反应是指第一个反应的生成物，又进一步作为反应物生成另一产物的反应，许多水解反应、卤化反应、氧化反应都是串联反应。若以下面的形式表示一般串联反应：



且都是一级反应，则

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (1-37)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (1-38)$$

$$\frac{dC_Q}{dt} = k_2 C_R \quad (1-39)$$

若初始反应物中， $C_R = C_Q = 0$

则

$$C_A = C_{A_0} e^{-k_1 t} \quad (1-40)$$

$$C_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A_0} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1-41)$$

$$C_Q = C_{A_0} - C_A - C_R \quad (1-42)$$