

高等学校教学参考书

气固反应动力学

葛庆仁 著

原子能出版社

高等学校教学参考书

气固反应动力学

葛庆仁 著
李绍芬 审

原子能出版社

内 容 简 介

全书共分七章。前五章主要讨论气固反应的宏观图象与单元步骤；各种类型气固反应的数学模型、综合速度方程及其解法；非等温条件下的动力学行为等。后两章介绍用于研究气固反应动力学的实验装置；各种实验数据的处理方法和气固反应模型在各种情况下的应用等。各章均配有例题。

本书可作为高等学校放射化学、核化工两个专业的教学参考书，也可供从事化工、冶金、材料等专业的研究人员和工程技术人员参考。

☆ ☆ ☆

本书经放射化学与核化工教材委员会核化工分教材委员会于1988年8月由李以圭主持召开的教材工作会议通过，作为高等学校教学参考书。

高等学校教学参考书

气固反应动力学

葛庆仁 著

李绍芬 审

责任编辑 汪忠明

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

重庆印制一厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本850×1168 1/32·印张11.75·字数311千字

1991年6月北京第1版·1991年6月北京第1次印刷

印数1—1000

ISBN7-5022-0400-8

TL·193(课) 定价3.55元

前 言

本书虽然是根据放射化学与核化工教材委员会于1988年8月召开的教材工作会议所定高等学校核化工专业教学参考书要求写成的，但他具有普遍意义。

气固反应过程广泛存在于核化学工程、冶金工程、材料工程、燃料工程等诸多重要工程领域。例如，在核燃料循环中，铀、钍、钷等核纯化合物的一系列转化过程（分解、还原、氧化、氟化、氢氟化、脱硝等）均为典型的气固反应。燃料工程中，煤的燃烧和气化等；冶金工程中，矿石的焙烧和还原等；材料工程中，粉体的制备和烧成等均存在着气固反应。

气固反应宏观动力学是工程技术开发和反应器设计、放大的重要依据。但是有关这方面的专著很少。本书力求比较全面地概括这一方面的基本内容和发展，并在内容阐述上力求能便于自学和入门。本书主要讲述颗粒的宏观动力学和数学模型以及它在工程解析和反应器设计中的应用。此外，还介绍了气固反应的研究方法。本书曾作为天津大学化学工程专业研究生的教材，经多次讲授，有较好的教学效果。

作者感谢姜圣阶教授在本书编写过程中给予的热情鼓励和支持，以及为本书作序。本书承蒙李绍芬教授审阅，并提出许多宝贵意见，在此表示深切的谢意。作者深深怀念已故中国科学院学部委员曹本嘉教授，在过去长期有关核燃料转化动力学的研究中，他给予了我们热情的指导和鼓励，并建议我编写本书。

本书可供从事化工、冶金、材料等专业的研究人员和工程技术人员参考，也可作为高等学校有关专业的研究生和本科生的教学参考书。

葛庆仁


序

气固反应与能源和材料的生产有着密切联系。气固反应宏观动力学研究是进行工程开发和反应器设计及放大的重要前提。目前，这方面的研究已经积累了大量实验材料，特别是近年来发展了许多高级的测试技术和比较精细的数学模型，使得我们对气固反应的认识有了明显进展。

与多相催化反应相比，气固反应是更为复杂的反应。由于固体本身也是反应的参与者，反应过程中固体反应物被消耗并发生结构变化，因此反应具有明显的暂态性，增加了问题的复杂性。

目前，专门论述气固反应的专著很少。葛庆仁所著《气固反应动力学》一书比较系统地阐述了气固反应的基础理论知识，并在此基础上重点讲述各种气固反应的数学模型及其实际应用。所用的方法与化学反应工程所用的方法相似，将反应解析为包括传递过程在内的若干步骤，并分别进行考查，然后再进行合成，以此来说明过程的宏观行为，这样不仅增加了对气固反应速度过程的洞察能力，并有利于将理论解析结果加以普遍化。

在核燃料循环过程中，许多反应是典型的气固反应。作者在该领域长期从事这方面的研究工作和教学工作，积累了比较丰富的材料。在编写本书时，作者比较注意在内容阐述上深入浅出，易于入门。希望该书的出版能对在气固反应领域中从事过程开发、研究和设计的工程技术人员和研究人员有所裨益。



目 录

序

前言

| | |
|----------------------------|-----|
| 第一章 绪论 | 1 |
| 一、气固反应的普遍性 | 1 |
| 二、气固反应动力学研究在新技术开发和过程设计中的作用 | 1 |
| 三、固体反应性能 | 4 |
| 参考文献 | 5 |
| 第二章 气固反应的宏观图象及单元步骤 | 6 |
| 一、气固反应的宏观图象 | 6 |
| 二、固体颗粒表面和气流之间的传质 | 8 |
| 三、气体在固体内部的扩散 | 15 |
| 四、固体表面与运动气流之间的传热 | 25 |
| 五、固体内的热传导 | 28 |
| 六、本征反应 | 31 |
| 七、气固反应引起的固体结构的变化 | 35 |
| 符号 | 41 |
| 参考文献 | 44 |
| 第三章 产生固体生成物的气固反应 | 46 |
| 一、引言 | 46 |
| 二、未反应核模型 | 47 |
| 三、微粒模型 | 100 |
| 符号 | 139 |
| 参考文献 | 142 |

| | |
|------------------------------|-----|
| 第四章 无固体生成物的气固反应 | 144 |
| 一、引言..... | 144 |
| 二、密实固体的气化反应..... | 145 |
| 三、多孔性固体的气化反应..... | 158 |
| 符号..... | 187 |
| 参考文献..... | 190 |
| 第五章 固体分解反应 | 191 |
| 一、引言..... | 191 |
| 二、成核和晶核生长控制的固体分解反应..... | 192 |
| 三、符合未反应核模型的非均一分解反应..... | 203 |
| 符号..... | 220 |
| 参考文献..... | 223 |
| 第六章 气固反应研究方法 | 224 |
| 一、引言..... | 224 |
| 二、固体颗粒的形貌观察和粒度分布测定..... | 225 |
| 三、比表面及孔径分布的测定..... | 243 |
| 四、密度测定..... | 259 |
| 五、固体有效扩散系数的测定..... | 263 |
| 六、气固反应动力学实验装置..... | 266 |
| 七、等温反应动力学数据的处理..... | 273 |
| 八、非等温反应动力学数据的处理..... | 284 |
| 符号..... | 295 |
| 参考文献..... | 298 |
| 第七章 气固反应模型的应用 | 300 |
| 一、引言..... | 300 |
| 二、气相反应物浓度不变、粒度均一的多颗粒体系..... | 300 |
| 三、气相反应物浓度不变、粒度非均一的多颗粒体系..... | 306 |
| 四、气相反应物浓度变化的多颗粒体系..... | 321 |
| 符号..... | 365 |
| 参考文献..... | 369 |

第一章 绪 论

一、气固反应的普遍性

气固反应可分为非催化型气固反应及催化型气固反应两种，前者在反应过程中气固两相均发生化学变化，而后者只有气相发生化学变化，固相只起催化剂的作用。本书只涉及非催化气固反应，并在以后的叙述中将非催化型气固反应简称为气固反应，将催化型气固反应简称为多相催化反应。

在各工程领域中，气固反应具有广泛的普遍性和重要性。在冶金工程领域中，金属氧化物的还原、矿石的焙烧以及其它固体转化过程均属于气固反应的范畴。在燃料工程中，有固体燃料的燃烧、煤的气化等过程。在核化工领域中，有铀、钍、钚等各种核纯化合物的生成转化过程。在环境工程领域中，有固体废物的处理和有害气体的消除等过程。此外，如催化剂的制备、活化和再生，陶瓷材料的生产以及材料的氧化和腐蚀等均包含有气固反应过程。由此可见，气固反应与能源和材料的生产有着密切的联系。

在多相催化反应中，处理的对象是气体，而在气固反应中，处理的主要对象是固体。对于固相转化反应最重要的有三类：第一类是有固体生成物的气固反应；第二类是固体气化反应；第三类是固体分解反应。这三类反应在以后的各章中将分别进行讨论。

二、气固反应动力学研究在新技术开发和过程设计中的作用

气固反应工程的新技术开发和工艺改进，首先要以研究有关反应体系的动力学作为必要的前提。因为所有的工程目的是通过反应来实现的，因此，从这一意义上来说，进行所希望的反应是

目的，而工艺流程和设备则是实现这一目的的手段。在气固反应工程中，不同工艺所加工的固体物料是多种多样的，有的是密实的，有的则是多孔性的。固体的形状和大小也有很大的差别，例如高炉炼铁时，矿石或烧结体的粒度是厘米级的，但在反应堆燃料元件生产中，所加工的物料常是几十微米级的，甚至是微米级的。固体物料的流动性也具有很大差别，有的物料在反应条件下能保持良好的流动性(颗粒间很易滑动)，有的物料则在反应条件下具有团聚或粘结的性质。固体颗粒的这些结构特征不仅与固体在输送时和反应器中的流动形式和流动特性有关，而且在很大程度上影响了反应体系的动力学特性。反应体系的热力学性质也是十分重要的，它不仅决定了反应体系的平衡性质和反应过程中热效应的大小，同时也会对动力学行为发生影响。不同反应体系的工艺要求也有不同，有的气相反应物是廉价的，而且又不会造成环境污染，在工艺上允许在大量过量的情况下进行反应，有的气相反应物是昂贵的或会产生环境污染，因而在工艺上要求在接近化学计量的情况下进行反应。凡此种种，对于从工程角度来研究气固反应动力学和进行过程设计都是必需加以考虑的。

和其它领域一样，从事气固反应工程领域的工作者，在研究新过程时愈来愈感到，供料准备、反应、尾气处理、环境保护和综合利用等需要作为一个整体来研究，从而选择更为合理的工艺流程、设备和操作条件。图1-1和图1-2所示的流程，就是这方面较好的例子。

图1-1是意大利蒙台凯蒂尼公司所开发的硫、铁、热能综合利用的黄铁矿焙烧流程^[1]。流程中使用的流化床直径达6m，有平行的四套日处理2200t黄铁矿的设备，每天可生产2200t硫酸，1500t赤铁矿煅烧物和57万kW·h的电能。赤铁矿煅烧物用部分燃烧的石油燃气在流化床中还原成磁铁矿，经过磁选造粒作为高炉供料。图1-2是英国斯普林菲尔德第二铀厂最近研究开发的生产四氟化铀的流程^[2,3]。该流程将流化床脱硝生成的三氧化铀首先进行水化活化，在转炉中进行分解，以还原转化成二氧化铀，

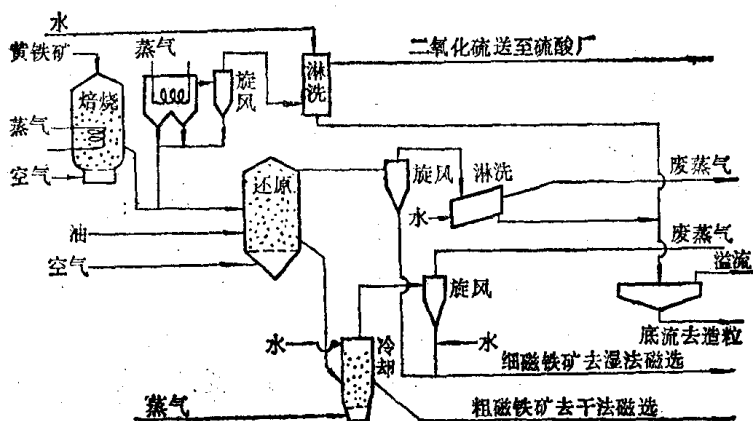


图1-1. 黄铁矿焙烧综合利用流程^[1]

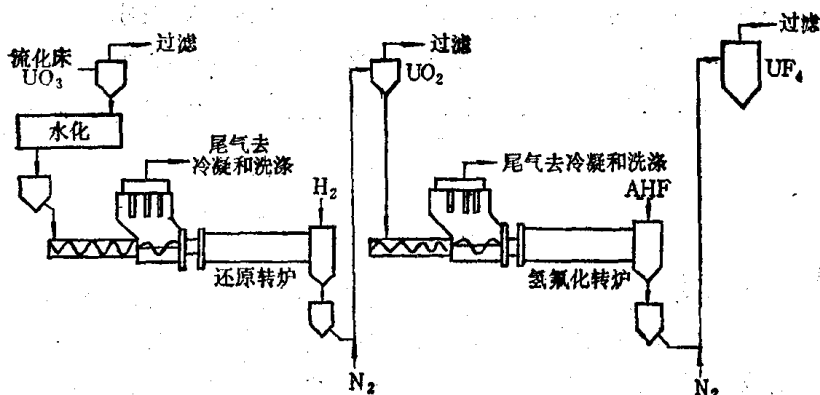


图1-2 四氟化铀生产流程^[2,3]

然后在另一转炉中进行氢氟化，使之转化为四氟化铀。这一流程是出于经济、原料适应性和环境保护等综合考虑，在改革原有流化床流程的基础上设计的。

从工程角度进行研究的动力学是一种宏观动力学，总的来讲，它是研究传递过程在内的宏观综合反应速度。具体来讲，是研究固体物料的反应速度与温度、固相转化率、气相反应物浓度和颗粒外部传质条件的定量关系；研究固体反应性能和结构的关

系；最佳反应条件和气固反应时的非等温行为等。这些知识是工程上进行过程解析和过程组合分析所必需具备的，是合理选择工艺流程和设备、在中间试验和生产运行中选择最佳工艺参数以及对反应器进行设计和放大所必需的动力学依据。当然作为反应器的设计，仅有动力学方面的研究结果是不够的，还必须了解物料在反应器中的流动行为、气固接触和传热传质等方面的研究结果。从原则上讲，利用气固反应、传热传质、气固接触和物料流动的各种数学模型和经验关联式可直接进行反应器的设计和放大。但是，模型的过于理想化和实际过程的高度复杂性常不相一致。因此，中间规模的试验在实际中常常是进行工程设计不可缺少的环节，它不仅检验工艺分析和设计计算的可靠性，同时也可以暴露出在热态运行中事先未充分估计到的工程技术问题，并加以解决，从而避免工程设计的重大失误。显然，如果模型概念和实际过程愈接近，则据此进行的设计和放大可靠性愈大。反之，可靠性偏差愈大。这种情况下，流程的设计和放大将更多地依赖于经验。

三、固体反应性能^[4,5]

固体反应性能是一个十分复杂的问题。与液态和气态的化合物不同，化学组成相同的固体，其反应性能可以有很大的差别。固体反应性能不仅与原料来源有关，而且也与制备或生产条件有关。根据气固反应的近代观点，人们认为，固体反应性能是固体结构的反映，它不仅与固体的微观结构因素（晶型、晶粒大小和晶格缺陷等）有关，而且也与固体的宏观结构因素（颗粒大小、形状、比表面、孔隙率和孔径分布等）有关。前者对本征化学反应速度起影响，后者则决定气体在颗粒内部的传递速度。固体反应性能除与原料的原始结构有关外，还与反应过程中固体结构发生变化有关。例如，固体在反应过程中发生晶格膨胀或收缩、产物层发生龟裂或破碎、烧结或团聚等均会对固体的反应性能产生影响。

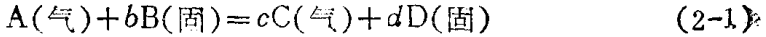
第二章 气固反应的宏观图象及单元步骤

一、气固反应的宏观图象

通常，工程中进行气固反应的固体，并不是一个密实的单晶颗粒，而是在固体内部有许多纵横交错的、且孔径和形状不一的孔隙。这些孔隙网络为气相反应物渗入固体内部和气相生成物由固体内部扩散出来提供了通道。固体内部除孔隙以外的实体是由许多细小的晶粒所组成，所以在实体内部还存在许多晶间界面。为了形象地说明这个问题，举一个例子来说明。曾测定过一种由硝酸铀酰在流化床中脱硝而得的三氧化铀物料^[1]，该物料为球形颗粒，粒径为 $10\sim 100\mu\text{m}$ ，平均孔径为 10nm 左右，晶粒尺寸为 $1\sim 10\text{nm}$ ，计算结果表明，每粒粉末内含有 $10^{11}\sim 10^{12}$ 个晶粒。据目前已知的资料，一般简单的气体分子直径约 10^{-1}nm 数量级，由此可见，气体分子可以出入固体的孔隙网络。根据气体分子动力学可知，在常压下， $273\sim 1273\text{K}$ 范围内分子的平均自由路程为 10^2nm 数量级，由此可见，该固体内部孔隙的孔径可与气体分子的自由路程相比拟，甚至小于气体分子的自由路程。因此，在较大的孔隙中，气体分子可以通过分子扩散和纽森扩散两种方式进行传递（前者由气体分子之间的碰撞而传递，后者则由气体分子与孔隙管壁发生碰撞而传递）；在较小的孔隙中，则以纽森扩散为主。

在工业中进行气固反应时，有时将粉体物料经过压制而成块状物料。这种压制体内部的孔隙结构常具有双分散分布的特征，即孔容积随孔径的分布曲线具有两个峰值，其中大孔分布代表粉末颗粒之间形成的孔隙结构，取决于压制条件，峰值一般在 $50\sim 500\text{nm}$ ，小孔分布则代表粉末颗粒内部的孔隙结构，峰值约在 10^0 到 10^1nm 数量级，此值一般不随压制压力而变。

现在讨论以下类型的气固反应：



总反应过程可包括如图2-1所示的步骤:

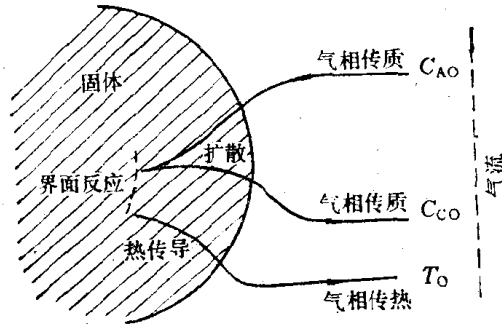


图2-1 气固反应示意图

- ① 气体反应物A由气流主体传递至固体颗粒的外表面;
- ② 气体反应物A通过固体反应物B和生成物D中的孔隙网络进入固体颗粒内部;
- ③ 气体反应物A吸附在固体反应物B的表面;
- ④ 在固体反应物B表面的化学反应和固体生成物D新相晶核的形成和生长;
- ⑤ 气体生成物C在固体表面的脱附;
- ⑥ 气体生成物C通过固体反应物B和生成物D中的孔隙网络扩散至颗粒的外表面;
- ⑦ 气体生成物C由颗粒外表面向气流主体传递。

步骤①、⑦称为外部传质过程或称外扩散过程,步骤②、⑥为气体在固体内部的扩散过程或称内扩散过程,步骤③、④、⑤为界面反应。这些步骤中,每一个步骤都构成气固反应总阻力的一部分。其中阻力很小的步骤称为非限制性步骤,阻力较大、影响不可忽略的步骤称为限制性步骤。当其中一个步骤的阻力在总阻力中占绝对优势时,该步骤称为控制步骤。应该指出,笼统地讲,某种气固反应的速度是由某种步骤所控制的说法是不严格的,这是因为,同一种气固反应,因固体的结构特性、反应条件和外部传质等条件的不同而使其反应机理有所不同。其一般趋势

是：粒度小、孔隙率大的固体有利于化学反应控制，反之则有利于内扩散控制，处于中间状态的可能是化学反应和内扩散混合控制；反应温度低时有利于化学反应控制，温度高时则有利于内扩散控制；当反应气流的雷诺数大时有利于外部传质为限制性步骤，反之则有利于内部传质成为限制性步骤。实际上，常常不是单一的某一种步骤决定反应的总速度，而是有几个步骤在不同程度上决定反应的总速度。而且，在一定的反应条件下，一反应体系进行的反应，各种影响速度的步骤的相对重要性也随反应的进行而变化。例如当密实固体反应时，在反应初期，产物层内扩散阻力的重要性相对来讲较小，而在反应后期，由于固体产物层的厚度不断增加，相对来讲，内扩散阻力的重要性逐渐增加，甚至反应机理发生转移。

此外，还有两个因素对反应总速度起重要影响，即传热和反应过程中固体结构的变化。下面分别对气固反应过程中各单元步骤作简要讨论。

二、固体颗粒表面和气流之间的传质

人们对这种传质过程进行过广泛的研究。目前虽然流体流动和扩散方程联立解的方法已有可能用于从理论上估算流体和固体表面之间的传质，但在工程上仍然采用无因次准数的经验关联式来计算传质系数。

气体反应物A由气流主体传递至固体表面，当符合等摩尔逆向扩散时，单位固体表面的传质速度可用下式表示：

$$N_A = h_D(C_{AO} - C_{AS}) \quad (2-2)$$

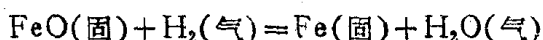
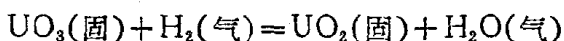
式中， N_A 为传质速度，单位为 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ； h_D 为传质系数，单位为 m/s ； C_{AO} 及 C_{AS} 分别为气体反应物A在气相主体和固体表面的浓度，单位为 mol/m^3 。

当发生非等摩尔量逆向扩散时，单位固体表面的传质关系式可近似地导得^[2]：

$$N_A = h_D(C_{AO} - C_{AS}) + y_{AS}(N_A + N_C) \quad (2-3)$$

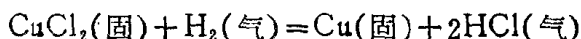
式中, N_C 是气体生成物C的逆向扩散通量, 单位为 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, u_{As} 为气体反应物A在固体表面的摩尔分率。上式右边第一项表示组分A由扩散而引起的传质, 第二项表示主体流动对传质的贡献。当等摩尔逆向扩散时, $N_A = -N_C$, 上式还原为式(2-2)。由式(2-3)可见, 当气固反应时, 如气流中存在大量惰性稀释剂, 则即使在非等摩尔逆向扩散的情况下, 式(2-2)仍可近似地使用。

在气固反应中, 发生等摩尔逆向扩散的例子为:



等。

有些气固反应并不符合 $N_A = -N_C$, 例子有:



研究人员已经提出了许多经验关联式, 用来关联传质系数 h_D 和流体力学条件、颗粒大小、颗粒与流体的物理化学性质之间的关系。不同的体系(如气流中的单颗粒^[3~5]、固定床^[6]或流化床^[7~9])有不同形式的颗粒与流体之间的传质关联式, 这取决于气固接触的方式。不同体系的各种关联式在此不作详细论述, 本文只列举一些常用关联式。

1. 单一颗粒与气流之间的传质

在此情况下, 传质无因次关联式可表示如下:

$$Sh = 2.0 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3}, \quad Re = 0 \sim 200 \quad (2-4)$$

$$j_D = 0.33/Re^{0.4}, \quad Re = 1500 \sim 13000 \quad (2-5)$$

$$j_D = ShRe^{-1}Sc^{-1/3} = \frac{h_D}{u} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \quad (2-6)$$

$$Sh = \frac{h_D d_p}{D} \quad (2-7)$$

$$Re = \frac{d_p \rho u}{\mu} \quad (2-8)$$

$$Sc \equiv \frac{\mu}{\rho D} \quad (2-9)$$

式中, Sh 为休伍德(Sherwood)数, Re 为雷诺(Reynold)数, Sc 为史密特(Schmidt)数, j_D 为传质因子, d_p 为颗粒的当量直径, D 为分子扩散系数, ρ 为气体密度, μ 为气体粘度, u 为气流速度。

2. 在固定床中颗粒与气流之间的传质

在此情况下, 传质无因次关联式可采用

$$\varepsilon_b j_D = 0.357 Re^{-0.359}, \quad 3 < Re < 2000 \quad (2-10)$$

式中, ε_b 为床层空隙率, 雷诺数定义式中的 u 是指表观气速。

3. 流化床中颗粒与气流之间的传质

在此情况下, 传质无因次关联式可采用

$$j_D = 1.77 \left[\frac{d_p \rho u}{\mu(1-\varepsilon_f)} \right]^{-0.44}, \quad 30 < \frac{d_p \rho u}{\mu(1-\varepsilon_f)} < 5000 \quad (2-11)$$

式中, ε_f 为流化床层空隙率, u 也是指表观气速。

Sh 数和 Sc 数的定义式均有分子扩散系数项, 因此从经验关联式估算传质系数 h_D 时, 必须要知道 D 值。虽然一些气体分子的分子扩散系数的实测数据可从书刊中查到, 但数量太少, 实用上常不能满足需要, 因此通常来用理论式或经验式来估算。最常用的是恰普曼-恩斯考(Chapman-Enskog)式^[10]:

$$D = 0.001858 T^{\frac{3}{2}} \frac{(1/M_A + 1/M_B)^{\frac{1}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (2-12)$$

式中, M_A 及 M_B 分别为气体分子 A 及 B 的分子量; T 为温度(K); P 为压力(大气压*); σ_{AB} 为平均碰撞直径(Å*); Ω_{AB} 为碰撞积分, 它的含义是将分子间具有相互作用的气体视为弹性刚球组成的气体时所产生的偏差, 对于分子间无相互作用的气体, 其值为 1.0。

Ω_{AB} 是 $K_B T / \varepsilon_{AB}$ 的函数, 可由表 2-1 查得。 K_B 为波茨曼常

* 该单位不能换算, 否则方程式(2-12)系数要变了, 全书同。——编辑注