

高等学校教材

无机材料反应工程学

方荣利 主编



化学工业出版社

TB321
0042

高等学校教材

无机材料反应工程学

方荣利 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书吸收与拓展了无机材料物理化学、化学反应工程、传递工程、控制工程等课程的精华,可在较少的课时内,让学生掌握较多的知识,适应现代科学技术的飞跃发展,提高解决实际问题的能力;通过该课程的学习,使学生能基本掌握无机材料化学反应与传递过程相互联系与相互制约的基本规律,为学生在今后工作岗位上对现有设备与技术进行改造,或开发新的技术和设备创造了条件。

全书共分8章,较全面系统地介绍了无机材料反应工程学内容,可作为高等院校材料科学与应用化学本科生和研究生的教材,也可作为无机非金属材料、传统硅酸盐材料、耐火材料、建筑材料等学科师生及从事相关领域研究、开发设计和生产的工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机材料反应工程学/方荣利主编. —北京:化学工业出版社, 2008.5

高等学校教材

ISBN 978-7-122-02750-4

I. 无… II. 方… III. 无机材料-化学反应工程-高等学校-教材 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 065735 号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:孙凤英

责任校对:吴静

装帧设计:周遥

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张21¼ 字数578千字 2008年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

“硅酸盐”材料原来泛指陶瓷、耐火材料、玻璃、水泥等以硅酸盐为主要组成的材料，但近数十年来，在传统硅酸盐材料的基础上生产出了许多高强材料、高温材料、电子材料、光学材料，以及其他各种功能性材料与结构材料，其成分早已超出硅酸盐范畴，硅酸盐材料实际上已发展成为无机非金属材料。与此相应，物理化学、化学反应工程、应用数学等许多邻近科学和技术不断渗透进来，促进了无机材料反应工程基础理论的进展。特别是近年来新材料、新工艺的发展及近代实验技术手段及高速电子计算机的应用，有了把无机非金属材料反应工业装置中的传递过程规律综合起来进行分析和处理的可能，从而促进了无机材料反应工程学的形成。

无机材料反应工程学是化学反应工程学的重要分支学科，是化学反应工程学的理论研究渗入至无机材料工业生产领域的必然结果。目前，化学反应工程学已渗入不同的生产领域，形成了若干重要的分支学科，如无机化工反应工程、基本有机反应工程、高分子反应工程等。这些分支学科的形成不仅使化学反应工程学的理论日趋完善，而且为不同生产领域中的问题提供了解释、方法与理论，促进了生产的进一步发展。

无机材料反应工程学作为一门独立的学科虽然至今才提出，但是这门学科却是客观存在的，只不过基础理论与实验手段等方面的限制，未能在较早的时期形成较为系统的体系。无机材料反应工程学作为一门学科现虽已被提出，但它毕竟还是一门很年轻的学科，有许多理论不够成熟，还有许多问题亟待解决，这就要求从事无机材料研究的学者与生产人员共同努力，为这门学科的完善与发展做出贡献。

随着科学技术的不断发展，需要科技人员逐步采用化学反应工程学的理论、方法、概念来研究无机材料窑炉与反应器等，需要科技人员应用多学科的知识来解决、处理无机新材料开发与生产中出现的問題，这就要求有一门课程给学生传授这方面的知识，使学生学习这门课程后，能基本掌握无机材料化学反应与传递过程相互联系和相互制约的基本规律，在工作岗位上可对现有无机材料生产设备与技术进行改造和强化，挖掘潜力，或开发新的技术和设备，提高产品质量与产量，提高企业经济效益。

无机材料反应工程学的形成与发展，将为无机材料生产中的许多问题提供解释、方法与理论，这些理论、方法在生产实践中又将得到进一步完善与发展，成为指导生产的有力工具。可以预料，随着生产技术的发展，无机材料反应工程学在各生产领域中的作用将愈来愈大，正如初升的太阳，具有广阔的前景。

全书共分8章，比较全面系统地介绍了无机材料反应工程学的内容，可作为高等院校材料科学一级学科与应用化学二级学科（硅酸盐材料、无机非金属材料、应用化学、耐火材料、建筑材料等专业）本科生和研究生的教材，也可作为其他相关学科师生及从事硅酸盐材料、无机非金属材料研究、开发、设计、生产的工程技术人员的参考书。

本书由西南科技大学方荣利教授主编。编写分工如下。方荣利教授：第1章，第2章除2.2外全部，第3~5章，第6章除6.2外全部，第7章除7.7外全部；第8章除8.5外全部；苏州大学金成昌教授：第2章2.2；西南科技大学廖其龙教授：第6章6.2，第7章7.7，第8章8.5。

全书由四川大学博士生导师郑昌群教授、博士生导师冉均国教授主审，编者对主审人

的精心审阅表示衷心感谢。本书在编写过程中得到了院、校领导与老师的关心、支持，在这里表示深切的谢意。虽然编者倾力而为，但限于水平，不妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编者

2008年6月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 无机材料反应工程学概述	1
1.1.1 反应工程学发展概况	1
1.1.2 无机材料工业生产过程特点	2
1.1.3 无机材料反应工程学的形成	2
1.2 无机材料反应工程学的任务与研究内容	3
1.2.1 无机材料反应工程学与其他学科的关系	3
1.2.2 无机材料反应工程学的任务	5
1.2.3 无机材料反应工程学的研究内容	5
1.3 无机材料反应工程学的研究方法	6
1.3.1 经验模型法	6
1.3.2 机理模型法	26
1.3.3 混合模型法	29
第 2 章 无机材料工业反应动力学	31
2.1 无机材料工业反应动力学概述	31
2.1.1 无机材料工业反应动力学研究对象	31
2.1.2 无机材料工业反应动力学研究内容	31
2.1.3 无机材料工业反应动力学研究方法	32
2.2 无机材料工业反应动力学基础	32
2.2.1 均相反应动力学基础	32
2.2.2 非均相反应动力学基础	39
2.3 无机材料固相反应动力学	41
2.3.1 无机材料固相反应	41
2.3.2 固相反应一般动力学方程	45
2.3.3 受化学反应控制的固相反应动力学方程	46
2.3.4 受扩散控制的固相反应动力学方程	48
2.3.5 受扩散-反应控制的固相反应动力学方程	51
2.3.6 固相反应动力学实例	52
2.4 无机材料气固催化反应动力学	54
2.4.1 概述	54
2.4.2 等温催化剂的有效因子、反应级数和活化能	58
2.4.3 气固催化反应动力学方程	59
2.5 无机材料气液反应动力学	64
2.5.1 概述	64
2.5.2 气液反应动力学方程	64
2.6 无机材料气液固三相反应动力学	67
2.6.1 概述	67
2.6.2 气液固三相反应动力学方程	68

第3章 传统硅酸盐材料反应动力学	70
3.1 无机材料烧结反应动力学	70
3.1.1 概述	70
3.1.2 固相烧结动力学	71
3.1.3 液相烧结动力学	75
3.1.4 晶粒生长与二次再结晶动力学	77
3.1.5 热压烧结动力学	79
3.2 玻璃熔制过程动力学	80
3.2.1 概述	80
3.2.2 玻璃熔制过程五个阶段	81
3.2.3 玻璃熔制过程中的物理化学变化	81
3.2.4 玻璃熔制过程动力学	84
3.3 水泥熟料烧成动力学	92
3.3.1 水泥熟料烧成过程	92
3.3.2 水泥熟料烧成过程物理化学变化	96
3.3.3 水泥熟料烧成动力学	101
3.4 硅酸盐材料受蚀过程动力学	108
3.4.1 硅酸盐水泥及其制品受蚀过程动力学	108
3.4.2 硅酸盐玻璃受蚀过程动力学	114
3.4.3 硅酸盐耐火材料受蚀过程动力学	117
第4章 无机材料工业反应器	119
4.1 无机材料工业反应器基础	119
4.1.1 工业反应器类型	119
4.1.2 反应器内物料的流动	121
4.1.3 物料在反应器内的停留时间分布	126
4.2 固定床反应器	134
4.2.1 概述	134
4.2.2 固定床反应器的传递特性	135
4.2.3 固定床反应器的数学模型	141
4.3 气液反应器	146
4.3.1 概述	146
4.3.2 气液反应器的传递特性	146
4.3.3 气液反应器的数学模型	150
4.4 流化床反应器	151
4.4.1 概述	151
4.4.2 流化床反应器的传递特性	155
4.4.3 流化床的数学模型	164
4.5 气液固反应器	168
4.5.1 概述	168
4.5.2 气液固反应器的传递特性	168
4.5.3 气液固反应器的数学模型	171
第5章 传统硅酸盐材料工业反应器	174
5.1 回转式反应器	174

5.1.1	概述	174
5.1.2	回转式反应器的传递特性	174
5.1.3	回转式反应器的数学模型	184
5.2	玻璃熔窑	190
5.2.1	概述	190
5.2.2	玻璃熔窑的传递特性	191
5.2.3	玻璃熔窑的数学模型	195
5.3	陶瓷窑炉	199
5.3.1	概述	199
5.3.2	陶瓷窑炉的传递特性	203
5.3.3	陶瓷窑炉综合模拟数学模型	209
第6章	无机材料工业反应器的工程放大与优化	216
6.1	反应器工程放大概述	216
6.1.1	反应器工程放大的意义	216
6.1.2	反应器工程放大的基本步骤	216
6.1.3	反应器工程放大的方法	217
6.2	反应器的工程放大	217
6.2.1	逐级经验放大法	218
6.2.2	数学模拟放大	219
6.2.3	部分解析放大法	228
6.2.4	相似放大法	229
6.2.5	小结	232
6.3	化学反应过程与设备的优化	232
6.3.1	反应过程的优化	233
6.3.2	反应器最优化模型	236
6.3.3	最优化方法	238
6.3.4	设计与操作控制最优化	242
6.3.5	最优化装置实例——低阻高效预热器旋风筒的优化设计	244
6.4	反应器的热稳定性	249
6.4.1	反应器热稳定性的判断	249
6.4.2	反应器的生热曲线	250
6.4.3	反应器的去热曲线	250
6.4.4	提高反应器热稳定性的途径	251
第7章	无机材料工业反应器设计	253
7.1	概述	253
7.1.1	设计目标	253
7.1.2	反应器设计的基本内容	253
7.1.3	反应器设计的基本方法	254
7.1.4	反应器设计计算的基本方程式	255
7.2	理想反应器的设计计算	257
7.2.1	间歇理想搅拌釜的设计计算	257
7.2.2	平推流反应器的设计计算	262
7.2.3	全混流反应器的设计计算	263

7.3 气液反应器的设计计算	264
7.3.1 填料塔式反应器的设计计算	264
7.3.2 鼓泡塔式反应器的设计计算	267
7.4 固定床反应器的设计计算	270
7.4.1 固定床反应器类型	270
7.4.2 拟均相固定床反应器的计算	271
7.5 流化床反应器的设计计算	274
7.5.1 流化床直径与操作速率的确定	274
7.5.2 流化床扩大段直径 D' 的确定	276
7.5.3 流化床高度的确定	277
7.6 陶瓷炉的设计计算	278
7.6.1 设计前的准备工作	278
7.6.2 窑型结构、尺寸的设计	279
7.6.3 烟囱的设计计算	281
7.6.4 隧道窑的热膨胀计算	283
7.7 玻璃熔窑的设计计算	283
7.7.1 熔化率的确定	284
7.7.2 熔化池的设计	284
7.7.3 火焰空间的设计	285
7.7.4 流液洞的设计	285
7.7.5 冷却部(工作池)的设计	286
7.7.6 小炉的设计	286
7.7.7 蓄热室的设计	287
第8章 无机材料工业技术开发	289
8.1 概述	289
8.1.1 无机材料工业反应技术	289
8.1.2 无机材料工业反应技术开发方法	290
8.1.3 无机材料工业反应技术开发步骤	291
8.1.4 放大程度与开发周期	292
8.1.5 技术经济评价	293
8.2 反应-分离耦合催化反应新技术	304
8.2.1 催化精馏技术	304
8.2.2 膜反应器	306
8.3 水泥工业技术开发	307
8.3.1 概述	307
8.3.2 窑外分解回转窑烧成水泥熟料技术发展	308
8.3.3 流化床烧成水泥熟料技术	312
8.4 陶瓷工业技术开发	314
8.4.1 陶瓷工业烧嘴技术开发	314
8.4.2 辊道窑耐火材料开发	317
8.4.3 液压机技术开发	319
8.4.4 陶瓷色釉料生产技术开发	320
8.4.5 建筑卫生陶瓷表面装饰技术开发	322

8.5 玻璃工业技术开发	324
8.5.1 概述	324
8.5.2 浮法玻璃工艺新技术	328
8.5.3 玻璃熔窑与熔制新技术	332
参考文献	336

第 1 章 绪 论

1.1 无机材料反应工程学概述

1.1.1 反应工程学发展概况

早在古代,人们就会生产陶瓷、土水泥、酿酒、冶炼金属等,但却没能从这些看起来互不相干、变化多端的反应过程中认清它们的共同规律。多少世纪以来,生产主要依靠经验。随着生产技术及设备的更新,特别是石油化工的兴起,20 世纪 20~30 年代间才提出了“单元操作”和“单元过程”的概念。单元操作指诸如流体的输送、过滤、蒸馏、干燥、萃取等物理工序,单元过程指诸如磺化、水解、加氢等化学反应工序。随着长期的实践,人们的认识逐渐深入,意识到单元操作与单元反应间并非毫无联系的孤立现象,而是存在着密切的相互作用关系。1937 年, G. 丹克勒提出了流动因素和边界层对化学反应的影响,为反应工程学的发展和形成奠定了良好的基础。自此以后,对于反应器内化学因素和物理因素对化学反应的影响研究日益发展。

20 世纪 40 年代,随着生产规模的大型化,对反应过程开发和反应器设计提出了迫切要求。同时,单元操作理论,特别是流体流动、传热、传质方面的理论研究和试验技术也取得了较大进展,促使流化床、催化裂化反应、丁苯橡胶的聚合反应和曼哈顿计划中气体扩散法提炼浓缩铀工厂的放大设计等开发研究工作取得了巨大的成功,给当时的化学工程界以极大的震动。40 年代后期,人们纷纷注意研究单元操作理论,并以越来越复杂的数学表达式定量描述单元设备的操作性能,化工应用数学的研究相当普遍,出现了不少与化学反应工程有关的专著。1947 年,霍根和瓦特逊出版了不少化学反应动力学的书。同年,劳兰克-卡明里茨基在其所著的《化学动力学中的扩散和传热》一书中,就流动、扩散和热现象对化学反应的影响做了重要论述。所有这些,都对化学反应工程学的产生奠定了基础。

20 世纪 50 年代,人们逐渐认识到大多数“单元操作”所遵循的基本规律有共同之处,它们都属于广义的“速率过程”,可归纳为动量传递、质量传递和热量传递,即所谓“三传”。任何一个工业规模的化学反应过程都伴随着“三传”,必须将化学反应与“三传”同时合并起来考虑和分析,才能较好地解决工业规模化学反应过程中出现的问题,“三传一反”构成了反应工程学基础。这期间又提出了“返混”、“反应器稳定性”、“微观混合”等重要概念,在化学反应动力学和传递过程方面的研究也取得了重要进展,积累了大量数据,并提出了有关理论。同时,计算机技术的迅速发展、高速电子计算机的投入使用解决了许多过去人们不能解决的复杂工程计算问题,有了把化学反应规律与工业装置中传递过程的规律综合起来进行分析和处理的可能。于是,在 50 年代末,形成了一门新的学科——化学反应工程学。

1957 年,在荷兰首都举行的第一次欧洲化学反应工程会议上,正式提出了“化学反应工程学”的概念。1960 年,召开了第二次欧洲化学反应工程学术会议,从那以后,欧洲化学反应工程学术讨论会每四年举行一次。1970 年,第一次国际化学反应工程讨论会在美国首都华盛顿举行,以后每两年一次。在这些会议上,报告了许多有价值的论文;讨论了化学反应工程学这个重要学科的作用、地位和发展方向;正确评价了化学反应工程学在化工生产中的重要性,从而有力地推动了这门学科的迅速发展。

近三十多年来, 化学反应工程这门新学科的发展为许多问题提供了解释、方法和理论, 而这些理论和方法在生产实践中又得到了进一步的完善和发展, 成为指导生产的有力工具。目前, 化学反应工程学已渗入不同的生产领域, 如催化反应工程应用于石油化工, 聚合反应工程应用于高分子化工, 高温反应工程应用于冶金工业, 生物化学反应工程应用于生命科学中研究肾和肺等的生物功能 (设计人工肾、人工肺等), 以及在能源问题和环境工程中的应用等都各有特色, 并具有广阔的前景。

1.1.2 无机材料工业生产过程特点

无机材料工业生产过程中发生的反应是在工业规模反应器内进行的, 其反应速率与各参数间的关系远比在实验室小反应器内进行的反应要复杂得多。必须将无机材料反应与动量传递、质量传递和热量传递同时合并起来考虑和分析, 才能设计出优良的无机材料反应装置, 定出合适的反应参数, 得到质量好、成本低的产品。因此, 化学反应工程学的问世引起了无机材料工程技术人员极大的兴趣。近年来已逐步采用它的理论、方法和概念来研究窑炉的热工理论, 指导新型反应器或换热器的研究开发。尽管这方面的研究工作尚处于起步阶段, 但随着生产技术的发展、研究工作的不断深入、资料的不断积累, 无机材料反应工程学将有着广阔的发展前景。

无机材料工业生产过程中的成品或半成品多数都需要在高温反应容器 (或窑炉) 内进行化学 (物理化学) 反应后得到。高温过程实质是原料 (或坯体) 在高温反应容器 (或窑炉) 内在伴随传质、传热、动量传递过程的同时完成的一系列复杂的化学 (物理化学) 反应过程, 因此, 无机材料工业产品质量的好坏不仅与化学反应参数有关, 还与流体流动、传质、传热条件有关。只有将无机材料工业反应装置的结构、尺寸适应化学反应参数的需要, 才能实现无机材料工业反应与反应装置的最优化, 使无机材料化学反应的选择性最佳, 反应速率最佳, 反应装置最佳, 反应过程操作简便, 能耗低, 并实现安全生产。

无机材料工业生产过程多数是复杂的非均相反应过程。非均相反应过程既包含化学过程, 又包含物理过程, 所涉及的问题极为复杂。主要表现在影响非均相反应过程的因素比较复杂, 这些影响因素间又相互关联, 变量呈非线性关系; 气体的流动、传热、传质过程复杂, 导致了浓度分布、温度分布、速率分布以及物料停留时间的分布, 许多理论问题至今没有很好解决。深入开展无机材料反应工程理论研究和工程实践, 不断积累经验和数据, 逐步完善无机材料反应工程理论, 促进无机材料反应工程理论不断发展, 是广大从事无机材料工业生产及研究的广大科技工作者的光荣而又艰巨的任务。

1.1.3 无机材料反应工程学的形成

无机材料反应是无机材料生产的核心。在无机材料生产过程中, 尽管原料及产品不同、生产工艺不同, 但无机材料反应在任何生产过程中是必不可少的。无机材料反应在整个生产过程中起决定作用, 因此, 有人把反应器比做无机材料生产的“心脏”。

在无机材料生产实践中, 人们发现, 同一无机材料反应在实验室条件下可以得到 90% 的转化率, 但在完全相同的温度、压力、反应时间条件下, 在生产规模的反应装置中只能得到 70% 或更低的转化率。上述数据说明, 同一无机材料反应即使反应条件完全相同, 由于反应器规模不同, 或是反应器类型不同, 其反应结果也是大不相同的。这主要是在生产规模条件下进行的无机材料反应, 其影响因素错综复杂, 不仅受一般化学热力学、化学动力学因素的制约, 流体的流动与混合、传热、扩散传质等也将影响反应的结果。因此, 同其他化工生产一样, 为正确处理无机材料生产过程中出现的问题, 必须把无机材料反应与“三传”因素结合起来加以分析和处理, 这便促进了无机材料反应工程学的形成。

在无机材料反应过程中, 无机材料反应是反应过程的主体, 而装置则是实现这种反应的客

观环境。无机材料反应动力学是影响过程的本质因素，而反应器结构、形式和尺寸则在物料流动、混合、传质、传热等方面发挥其影响，因此反应装置中上述传递特性也是左右反应结果的重要方面。无机材料反应过程从物料进入反应器起到离开反应器止的全过程是具有一定动力学特性的反应物系在具有一定传递特性的装置中进行转变的过程，这与其他化工生产过程极其相似。因此，化学反应工程学的出现引起了无机材料工程技术人员的极大关注，近年来已逐渐将化学反应工程学的理论、方法和概念应用于无机材料反应工程中，处理无机材料工业生产过程中出现的问题，研究高温反应容器（或窑炉）的热工理论，改造现有无机材料生产设备，指导优化设计、优化操作和开发新型反应器（或窑炉），于是，在 20 世纪 80 年代末便形成了一门新的学科——无机材料反应工程学。尽管这方面的研究尚处于起步阶段，但无机材料反应工程学作为化学反应工程学的重要分支学科，其发展前景是十分广阔的。

1.2 无机材料反应工程学的任务与研究内容

1.2.1 无机材料反应工程学与其他学科的关系

无机材料反应工程学是化学反应工程学的重要分支学科，既有高度的综合性，又有广泛的基础性。它是在无机材料化学、无机材料工艺学、传递工程、工程控制等学科基础上发展起来的，而它的发展又为这些学科提供了有参考价值的知识，促进了这些学科的发展。它与这些学科的关系可以用图 1-1 表示。从图 1-1 中可以看出，无机材料反应工程学与无机材料化学、无机材料工艺学、传递工程及工程控制这四个方面有交错重合的部分，这表明它是综合了多方面的知识而发展起来的一门独立的新学科。

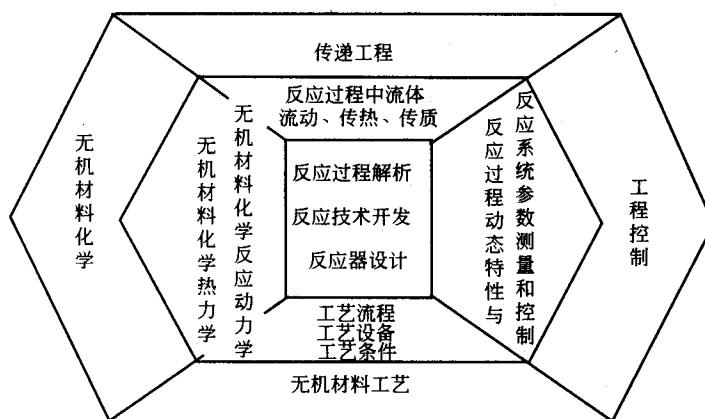


图 1-1 无机材料反应工程学与其他学科的关系

1.2.1.1 无机材料化学热力学

无机材料化学热力学主要研究无机材料物系的各种物性常数（反应热等），分析无机材料化学反应的可能性和可能达到的反应程度等，计算反应平衡常数与转化率，寻求合适的反应条件和反应装置。

1.2.1.2 无机材料化学反应动力学

无机材料化学反应动力学是研究无机材料化学反应速率与各影响因素（浓度、温度、压力等）间的定量关系，从而创造条件使无机材料化学反应向需要的方向快速进行，生产出需要的产品。例如，试验数据表明，升温速率越快， CaCO_3 分解曲线越向高温区域移动，快速升温煅烧使 CaCO_3 的分解在较高温下下进行，其结果使 CaCO_3 分解反应与 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及 $3\text{CaO} \cdot$

SiO_2 的生成反应基本重叠, 由于 CaCO_3 分解产生的新生 CaO 活性大, 这样便有利于水泥熟料矿物的形成。这就是利用 CaCO_3 分解反应动力学的研究成果, 通过提高升温速率加快水泥熟料烧成, 提高水泥熟料质量和产量, 达到优质、高产、节能生产的一个成功例子。因此, 对实际生产意义的无机材料反应过程动力学的深入研究了解是无机材料反应技术开发的一大关键。

从工程技术的角度看, 无机材料化学反应动力学的主要任务是:

- ① 确定无机材料化学反应机理;
- ② 用数学方式或其他方法关联反应速率数据, 建立无机材料化学反应速率表达式;
- ③ 设计合适的无机材料化学反应装置及辅助设备;
- ④ 确定无机材料工业生产操作条件及控制方法。

无机材料化学反应研究的结果通常用数学方程式表达出来, 以便于在各项设计中方便地使用。由于测定无机材料化学反应有关数据比较困难, 再加上经过数据处理, 其误差常达 10% 左右, 因此, 提高试验精度和改进数据处理方法又是较准确地了解和利用无机材料化学反应动力学的关键。

1.2.1.3 反应条件、设备和流程

由于工业生产装置的高径比与实验室试验装置不同, 因此工业生产装置与实验室试验装置中的空间速率、线速率往往不同, 而线速率的大小又影响压降、混合和传热等, 从而使化学反应结果与实验室试验结果不同。同时, 在大装置中传热差, 控温不易, 根本不可能达到与小试装置相同的温度条件, 因此, 从事反应技术开发的人都有这样的经验, 在放大装置时需适当改变小试中的部分条件, 包括反应温度、压力、原料组成等, 才能达到与小试相同的主要指标。所以经实验室试验提出的反应条件需经工程(工业生产装置)实际运转数据的修订、校核后才能最终确定。

与小试相比较, 工业规模生产装置中的流体流动、混合与传热等都将发生变化, 不得不重新调整各种参数, 适当改变小试装置的结构、形式。因此, 工业规模生产中的反应器结构、形式的选择必须结合工艺和工程两方面的考虑后才能确定。

同样道理, 工业生产流程也必须结合工艺和工程两个方面的考虑后才能最后确定。

1.2.1.4 传递工程

装置内流体的流动与混合、温度与浓度的分布情况都直接影响无机材料化学反应的结果, 所以最终离开反应装置的物料组成完全由构成这一物料的诸成分在装置中的停留时间和所经历的温度、浓度的变化所决定。而装置中的这种动量传递、热量传递和质量传递(即“三传”)过程往往极其复杂, 当装置规模放大时, “三传”的情况也将发生变化, 出现所谓的“放大效应”。“放大效应”是由于在大装置中未能创造出与小装置中相同的传递条件而出现的差异, 如果能使大、小装置中有相同的传递过程, 则“放大效应”不会出现, 但通常情况下这是做不到的。因此, 传递过程是无机材料反应工程学的一个重要方面, 解决无机材料反应装置中的传递问题是无机材料反应技术开发中的一个关键。

1.2.1.5 工程控制

一项无机材料化学反应技术的实施, 依赖于有效的操作控制。为此, 需了解无机材料化学反应过程的动态特性和有关的最优化问题, 以便对无机材料化学反应进行良好的控制。近年来, 随着工业自动化科学技术的迅速发展, 无机材料工业生产自动化技术也得到了新的进展, 以现代控制论为基础的各种新型控制方法和调节系统、自动化控制技术工具和电子计算机的广泛应用, 促进了无机材料反应工程学的发展。

1.2.2 无机材料反应工程学的任务

无机材料反应工程学是一门试验、实践与数学分析相结合的科学，它是利用化学反应工程学和数学的基本原理来研究无机材料工业生产系统各装置特性之间，以致技术经济之间的定量关系，从而深入理解工艺系统，建立系统的数学模型，以便对系统进行研究设计，模拟放大和生产控制，达到优质、高产、低消耗和安全生产效果的一门学科。

无机材料反应工程学的任务是：

- ① 通过研究，掌握无机材料反应与传递过程相互联系和相互制约的基本规律，从而改进和强化现有无机材料反应技术和设备，挖掘潜力，降低消耗，提高经济效益；
- ② 开发新的技术和设备；
- ③ 指导和解决无机材料反应过程开发中的放大问题；
- ④ 实现无机材料反应器的最优化设计与无机材料反应过程的最优化控制。

鉴于目前无机材料反应工程学的理论还不能完全定量地阐明复杂的无机材料反应过程，因此，我们面临着两方面的任务：一方面致力于无机材料反应工程学的理论研究，以求运用数学模型方法最终能定量地表述各种复杂的无机材料工业反应过程；另一方面应善于在已有的无机材料反应工程理论指导下分析无机材料工业中的反应过程，抓住主要矛盾进行研究，半经验半理论或半定性半定量地解决当前无机材料工业生产中的实际问题，以获得无机材料工业生产的最佳经济效益，从解决的实际问题中不断积累数据，逐步完善无机材料反应工程理论，促进无机材料反应工程理论不断发展。

1.2.3 无机材料反应工程学的研究内容

无机材料反应工程学是研究以工业规模进行的无机材料反应与设备的科学，研究的主要目的是使无机材料反应与设备最优化。无机材料反应与设备最优化的实质是：①无机材料反应的选择性最佳；②无机材料反应速率最佳；③无机材料反应装置最佳；④操作控制简单；⑤能耗最低，经济效益最佳；⑥生产安全；⑦工艺流程是工业废物为零排放的清洁流程，即无机材料工业生产在一组条件（物料组成、温度、压力、流量等）下能达到优质、高产、低消耗、安全生产和环境无污染的效果。这不仅要求无机材料反应装置设计和操作控制最优化，而且要求整个无机材料反应过程及系统最优化，即寻求反应过程中各种决定性因素的最佳值，这就是本学科研究的内容。

无机材料工业反应的最优化问题的核心是无机材料反应的选择性和反应速率的最优化，在工业规模反应器内进行的无机材料反应，其反应选择性和反应速率与各参数之间的关系远比在实验室小反应器内进行的反应复杂。工业生产装置体积大，靠近器壁处与反应器中心处的反应温度、浓度难于一致，从而造成了反应器内反应速率与选择性等的分布，因此在工业反应器内，用以描述无机材料反应选择性和反应速率的一些反应参数不是一个简单的数值，而是具有一定分布规律的复杂变量，而这种分布特性又取决于工业反应器内的传递特性，如停留时间分布取决于流体流动与混合，反应物浓度取决于反应器内的质量传递和动量传递特性，温度分布取决于反应器内的热量传递特性等。工业反应器内的无机材料反应速率和选择性既受反应本征速率和选择性的影响，也受装置传递特性的影响，必须将无机材料反应动力学与装置的传递特性相结合进行研究，才能得出合乎实际的结论。

我们同时也应该注意，反应与传递虽是相互联系、相互制约的，但反应与传递所起的作用却并非等同的。有时其中一方对反应过程的进行起决定性作用，而有时另一方又起决定性的作用，因此，在不同场合、不同情况下，无机材料工业反应器的形式与结构将各不相同。随着无机材料反应工程学理论水平的不断提高，新的无机材料工业反应器和操作条件也将不断出现。

无机材料反应工程学研究内容的实质就在于找出无机材料反应过程与无机材料反应器结

构、尺寸和操作条件统一的规律，找出使系统最优化的各参数的最佳值，以达到优质、高产、低消耗和安全生产的目的。本课程将主要从以下两个方面来介绍无机材料反应工程学的理论，第一部分为无机材料工业反应动力学，主要介绍无机材料反应本身的特性和反应过程的普遍规律；第二部分为无机材料工业反应装置，主要介绍有关反应装置的基本理论和典型反应装置的传递过程规律。通过这两部分内容的学习，为把无机材料反应和传递过程规律结合起来研究、为设计最优化无机材料工业反应器、为实现无机材料工业生产过程的最优化控制提供理论与方法，但鉴于无机材料工业反应过程极其复杂，这方面的基础理论研究工作尚待进一步深入，不少内容尚有待今后不断的补充和完善。

1.3 无机材料反应工程学的研究方法

无机材料反应工程学的研究方法主要有经验模型法、机理模型法、混合模型法。由于无机材料反应工程领域的基础理论（无机材料化学反应机理、无机材料化学反应过程与传递过程间的统一规律）研究还很不够，目前还不能用数学模型方法定量地描述各种无机材料工业反应过程；在无机材料反应工程的研究中常用经验模型法，因此，本节将以较大的篇幅介绍该方法。

1.3.1 经验模型法

1.3.1.1 概述

经验模型是以小型试验、中间试验及生产装置上的实测数据为基础，通过对测定数据的数理统计分析，建立因变量与各自变量间关系的函数式，这就是经验模型。建立该模型有多种途径。

（1）回归分析法 该法利用工业规模生产操作测定数据，通过回归分析，找出自变量与因变量间的函数关系，但因正常生产设备工艺条件变化不大，测量数据也不够准确，往往不易找出其固有规律。

（2）正交试验设计法 采用正交试验设计法，是通过有计划地做一些因素试验，然后测定这些因素变化引起的因变量变化，通过数理统计分析，建立其函数关系式。这种方法若利用生产装置进行试验，往往影响正常生产，但却可以找到较为准确的函数关系式。

（3）回归正交试验设计法 根据正交表安排试验，使得每个试验点上获得的数据包含最大的信息量，然后采用回归分析法处理正交试验数据，用获得的回归方程预测或优化试验结果。显然，回归正交试验设计法汲取了正交试验设计与回归分析的优点，把试验点的安排与数据处理统一考虑，这样得到的数据含有较多的信息，从而减少试验工作量，而且使数据的统计分析具有较好的性质。

经验模型的优点是不需做大量基础理论研究，模型简单，同时模型直接来源于实践，与实际差距小；缺点是有一定局限性，应用于新过程的开发时，对这一缺点要足够地重视。

1.3.1.2 生产过程数据的回归分析法

回归分析是应用数理统计方法，对试验数据进行分析、处理，从而得出反映变量间相互关系的近似表达式，这是得到经验公式的一种常用方法。化学反应过程是一个多因素、多变量、多指标的复杂体系，为了寻求最优工艺条件，回归分析是有效手段之一。

在研究客观现象时，会发现许多相互制约的量，它们之间存在着一定的联系，一般可以分为确定性关系与非确定性关系两大类。

① 确定性关系 即一个量的数值可以由另外一个量或几个量的数值来确定，如长方形的面积 S 与它的长 a 、宽 b 之间的关系是 $S=ab$ 等。

② 非确定性关系 即变量与因变量之间的关系不能用普通函数式来表达，如产品收率与反应温度的关系、人的身高与体重的关系、废品率与成本之间的关系等。

对于某些具有非确定性关系的变量与因变量，通过大量的观察和试验，发现它们之间又呈现出某种规律性，称统计规律性，具有统计规律性的变量与因变量之间的关系简称相关关系。

回归分析的任务是找出响应值 y （通常称因变量）与影响它的各种因素 x_i （ $i=1, 2, 3, \dots, n$ ）（通常称自变量）之间的统计关系。利用这种统计关系，由各因素的取值去预测响应值，或者控制各因素的取值范围，使响应值落在规定范围内，并且判断各因素的影响大小，确定哪些因素是主要影响因素。

回归分析的一般步骤如下：

- ① 通过试验取得一组相互独立的数据——试验数据；
- ② 拟定出含有若干个待定参数的关系式（经验公式），再用回归分析法处理试验数据，以确定待定参数，得到回归方程；
- ③ 对所得到的回归方程进行相关性统计检验，以确定其可信程度；
- ④ 从诸多影响因素中判断哪些因素的影响是显著的，哪些是不显著的；
- ⑤ 利用所得到的回归方程进行预测与控制。

在回归分析中，根据自变量的多少，有一元回归和多元回归之分。仅有一个自变量的称为一元回归，自变量在两个或两个以上的称为多元回归。从回归分析研究的数学模型来看，又有线性回归模型或多项式回归模型之分。下面以一元线性回归为重点，讨论回归分析有关问题。

（1）一元线性回归 一元线性回归是回归分析中最简单的一种，它研究的是两个变量之间的线性相关关系。例如，为了控制某物质的强度，需要了解某物质强度与某物质组分中 A 含量之间的关系。为此收集了 12 组不同 A 含量 x_i 及对应强度 y_i （ $i=1, 2, \dots, 12$ ）的数据，见表 1-1。

表 1-1 A 含量与某物质强度的关系

$x_i/\%$	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.12	0.15	0.17	0.20
y_i/MPa	40.5	39.5	41.0	41.5	43.0	42.0	45.0	47.5	45.0	47.5	53.0	56.0

下面要确定 x_i 与 y_i 之间的关系式。

先将上列数据点画在坐标纸上，称为散点图（图 1-2）。由散点图可看出，这些点虽然是散乱着的，但它们大体上是散布在一直线周围，呈现带状，因此，可用直线方程进行拟合。 x_i 与 y_i 之间的关系近似线性，设关系式为：

$$\hat{y} = a + bx$$

由于 y 与 x 之间实际上并不具有确定的函数关系，上式只反映了 y 与 x 之间的一种近似关系，故称上式为经验公式，其中， a 为截距； b 为一次项系数。

对每一个 x_i ，按上式可求得一个 $\hat{y}_i$ 。对于给定平面上的 n 个点 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ 与平面上任一条直线 $\hat{y} = a + bx$ 之间，都可以用试验值 y_i 与回归值 $\hat{y}_i$ 之差 e_i 来描述 y_i 与回归直线的偏离程度：

$$e_i = y_i - (a + bx_i) \tag{1-1}$$

对所有的 x_i 而言， e_i 越小越好。为此，用偏差 e_i 的平方和来定量描述 y_i 与 $\hat{y}_i = a + bx_i$ 的偏离程度：

$$Q(a, b) = \sum e_i^2 = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum (y_i - a - bx_i)^2 \tag{1-2}$$

最小二乘法就是使 $Q(a, b)$ 为最小值来确定 a, b 的方法，也就是使回归方程 $\hat{y} = a + bx$

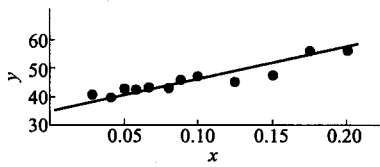


图 1-2 散点图