

# 填充床反应器 多尺度耦合分析

李明春 胡方 著

**TIANCHONGCHUANG FANYINGQI  
DUO CHIDU OUHE FENXI**



化学工业出版社

# 填充床反应器 多尺度耦合分析

李明春 胡方 著

**TIANCHONGCHUANG FANYINGQI  
DUO CHIDU OUHE FENXI**



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以进行气固非催化反应的填充床反应器为研究对象,将计算流体力学、传递原理、冶金反应工程学、非平衡态热力学、多尺度方法与实验相结合。内容包括填充床内多尺度耦合问题概述、固定床中反应与传质的耦合模拟、吸热反应体系热质耦合模拟、柱坐标下反应与传热传质的耦合问题、应用非平衡态热力学研究填充床内的耦合扩散效应、反应机制对热质耦合问题的影响、基于离散体假设的多尺度模拟方法等。

本书可作为高等学校冶金与化工、材料、环境等专业本科生及研究生教材,也可供冶金、化工行业工程技术人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

填充床反应器多尺度耦合分析/李明春,胡方著. —北京:化学工业出版社,2016.8

ISBN 978-7-122-27509-7

I. ①填… II. ①李… ②胡… III. ①固定床反应器-研究 IV. ①TQ051.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 149804 号

---

责任编辑:廉静

文字编辑:张绪瑞

责任校对:宋玮

装帧设计:王晓宇

---

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)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张7 字数162千字 2016年10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: 35.00 元

版权所有 违者必究



# 前言


## Foreword

多相反应填充床是一类典型的多孔介质反应体系，其内部进行着复杂的传递过程和化学反应。本书以进行气固非催化反应的填充床反应器为研究对象，将计算流体力学、传递原理、冶金反应工程学、非平衡态热力学、多尺度方法与实验相结合，充分考虑多孔介质的孔隙结构特征和多相物质多场耦合作用，在机理研究的基础上，以理论分析为主研究多孔介质反应体系内的传热、传质同各种物理化学效应间的相互影响规律。内容包括填充床内多尺度耦合问题概述、固定床中反应与传质的耦合模拟、吸热反应体系热质耦合模拟、柱坐标下反应与传热传质的耦合问题、应用非平衡态热力学研究填充床内的耦合扩散效应、反应机制对热质耦合问题的影响、基于离散体假设的多尺度模拟方法等。

本书通过典型问题的模型建立方法、数值求解方法和步骤的展示，由浅入深地介绍了冶金多孔填充床内传质-传热-多相化学反应多尺度耦合模型的建立及求解方法；结合表征化学反应速度和流体扩散速度相对作用大小的无因次群及转化效率的推导方法，在对颗粒填充床结构进行细观模拟基础上，阐述了宏观能量、质量输入及微元体综合反应速率的多尺度耦合模型构建方法；使读者能够掌握如何刻画气固多相反应进程中的非均匀结构及其变化影响，并定量描述冶金气固多相反应器中的物理、化学过程，对从事冶金、化工过程的研究、开发、设计、技术改造或过程优化等工作有参考价值。本书可作为高等学校冶金与化工、材料、环境等专业本科生及研究生教材，也可供冶金、化工行业工程技术人员参考。

本书由沈阳工业大学材料科学与工程学院李明春、胡方著。在本书的编写过程中，得到了东北大学翟玉春教授、田彦文教授的悉心指导和帮助；在数值模拟方面得到了东北大学徐曾和教授的指导和帮助；在本书出版过程中，得到了沈阳工业大学材料学院领导和老师的大力支持和帮助，在此向以上各位专家及老师表示衷心的感谢。

由于水平有限，书中存在不当之处在所难免，请读者批评指正。



# 目录

## CONTENTS

### 第 1 章 绪论

---

1.1 填充床内多尺度耦合问题的研究意义 .....	1
1.2 数学物理模拟研究方法的作用 .....	2
1.3 多孔介质传递问题的研究现状和发展方向 .....	3
1.3.1 多孔介质中的流体流动 .....	4
1.3.2 多孔介质中的传热传质 .....	5
1.3.3 多孔填充床中反应与传递过程的耦合 .....	7
1.4 研究内容 .....	9

### 第 2 章 固定床中反应与传质耦合模拟

---

2.1 引言 .....	10
2.2 物理模型 .....	10
2.3 化学反应源汇项的推导 .....	11
2.3.1 化学反应的宏观动力学 .....	11
2.3.2 微元体反应动力学方程 .....	13
2.4 描述填充床内传输过程的基本方程 .....	15
2.4.1 基本方程式 .....	15
2.4.2 流体流动方程 .....	15
2.5 多孔介质气固反应体系内传递过程的解析 .....	16
2.5.1 数学模型 .....	16
2.5.2 定解条件 .....	18
2.5.3 数学模型的离散求解 .....	18
2.5.4 各参数确定 .....	24
2.5.5 模型验证与比较 .....	24
2.6 结果分析和讨论 .....	25
2.6.1 渗流速度的影响 .....	26
2.6.2 化学反应速率的影响 .....	27
2.6.3 反应器尺寸的影响 .....	28
2.6.4 颗粒半径的影响 .....	29

2.7 第三类出口边界条件下的模型解析 .....	30
2.7.1 数学模型 .....	30
2.7.2 数值求解 .....	30
2.7.3 结果分析与讨论 .....	31
2.8 本章小结 .....	34

### 第 3 章 吸热反应体系热质耦合模拟

---

3.1 引言 .....	35
3.2 问题描述(物理模型) .....	35
3.3 数学模型建立 .....	36
3.3.1 化学反应源汇项的数学描述 .....	36
3.3.2 煅烧程度 .....	38
3.3.3 一维冶金反应器内传热-传质-化学反应数学模型 I .....	38
3.3.4 一维冶金反应器内传热-传质-化学反应数学模型 II .....	39
3.3.5 模型定解条件 .....	40
3.4 数学模型的求解 .....	40
3.4.1 控制方程的离散 .....	40
3.4.2 边界条件的处理 .....	43
3.4.3 离散方程的矩阵形式 .....	44
3.5 迭代求解方法和程序框图 .....	46
3.5.1 迭代式求解方法 .....	46
3.5.2 程序流程图 .....	47
3.6 模型验证和比较 .....	48
3.7 计算结果与讨论 .....	48
3.7.1 入口渗流速度的影响 .....	49
3.7.2 对流传热系数的影响 .....	49
3.7.3 颗粒半径的影响 .....	50
3.7.4 非稳态项的影响 .....	52
3.7.5 入口气体温度的影响 .....	52
3.8 本章小结 .....	53

### 第 4 章 柱坐标下反应与传热传质耦合问题的研究

---

4.1 引言 .....	54
4.2 问题描述(物理模型) .....	54
4.3 数学模型建立 .....	54
4.3.1 流体流动的数学描述 .....	54
4.3.2 柱坐标下冶金反应器内传输过程的基本方程 .....	55

4.3.3 模型求解条件 .....	55
4.4 数学模型求解 .....	56
4.4.1 区域离散和节点划分 .....	56
4.4.2 控制方程的离散 .....	56
4.4.3 程序流程图 .....	59
4.5 模型验证 .....	60
4.6 计算结果讨论 .....	62
4.6.1 各物理量场的分布情况 .....	62
4.6.2 主要控制参数对反应器特性的影响 .....	64
4.7 本章小结 .....	66

## 第 5 章 吸热反应体系内耦合扩散效应研究

---

5.1 引言 .....	67
5.2 建立数学模型 .....	67
5.2.1 控制方程的建立 .....	68
5.2.2 化学反应速率 $\bar{\xi}$ 的表达式 .....	70
5.2.3 固体转化率的求解 .....	70
5.3 计算参数的确定 .....	71
5.3.1 反应平衡常数 $K$ 的求解 .....	71
5.3.2 唯象系数 $\bar{l}$ 的确定 .....	71
5.3.3 Soret 系数( $D'$ )和 Dufour 系数( $D''$ ) .....	72
5.4 模型求解 .....	72
5.4.1 数值离散 .....	72
5.4.2 程序框图 .....	78
5.5 实例计算和讨论 .....	79
5.5.1 耦合扩散效应影响程度与渗流速度的关系 .....	79
5.5.2 耦合扩散效应影响程度与入口气体初始温度的关系 .....	80
5.5.3 耦合扩散效应影响程度与反应器尺寸的关系 .....	81
5.5.4 耦合扩散效应影响程度与孔隙率的关系 .....	82
5.6 本章小结 .....	83

## 第 6 章 反应机制与耦合扩散效应

---

6.1 引言 .....	84
6.2 物理模型 .....	84
6.3 综合反应速率 .....	85
6.3.1 传热控制机制 .....	85
6.3.2 传质控制机制 .....	85

6.4	控制方程 .....	86
6.5	验证分析 .....	87
6.6	结果分析讨论 .....	87
6.7	本章小结 .....	91

## 第 7 章 多孔填充床反应特性的多尺度模拟

---

7.1	引言 .....	92
7.2	模型建立 .....	92
7.2.1	物理模型 .....	92
7.2.2	数学模型 .....	93
7.2.3	跨尺度联系 .....	95
7.3	数值求解 .....	95
7.4	多尺度模拟结果分析 .....	95
7.5	本章小结 .....	98

### 参考文献

---



## 1.1 填充床内多尺度耦合问题的研究意义

材料、冶金和化工生产中的很多气固反应，如反应烧结、矿石的还原、精矿的焙烧、石灰石热解及脱硫等，其参与反应的固相物质通常被加工成颗粒、团块后堆积在一定形状的反应器内，称为填充床。填充床类反应器内存在数量级差异很大的两种孔隙，一方面是固体颗粒堆积形成填充床尺度的孔道体系；而另一方面固体产物本身也是多孔的，因此，球团堆积填充床可看作是一类具有明显多尺度特征的双重孔隙介质。不同尺度孔隙内所发生的反应与传输机制不同，同时又相互影响，共同对体系的总反应进程起作用。与通常的惰性物料多孔介质不同，在此类填充床反应器内，除存在复杂的与孔隙结构密切相关的质量、动量、能量传递过程外，还并行一系列的物理化学反应。如矿石的焙烧、还原、焦化、烧结以及高炉炼铁等冶金过程中，化学反应通常是在高温、高压下进行的，传递过程对化学反应的影响更为重要。填充床内的流体流动情况、温度和浓度分布情况将直接影响反应进程，同时化学反应的发生也使得传递过程更加复杂，微观尺度化学反应与细观结构和宏观尺度上的传递过程相互联系、相互制约。

鉴于此，多孔填充床内的输运反应现象，不仅与床层孔隙结构有关，还与多孔性固体与流体间的化学反应有关，需将细观孔隙结构、流体运输情况及化学反应进程结合起来进行研究。但目前将这些因素综合在一起考虑的研究极少。如 Whitaker<sup>[1]</sup>、Bordère<sup>[2]</sup>、Oswald<sup>[3]</sup>等人采用粒度、孔隙率、形状系数、比表面积等由试验测定的宏观统计参数对多孔介质的颗粒大小、形状以及结构特征进行描述，但他们没有研究化学反应存在时的情况。胡国新等人<sup>[4-6]</sup>研究了填充床内惰性颗粒层中的渗流换热现象以及高温气体的渗流换热对煤热解反应和挥发分传质过程的影响情况。彦岩和彭晓峰等人<sup>[7,8]</sup>利用 Quantachrome 公司生产的 AUTOSCAN-33 型压汞仪在干法烟气脱硫过程中，进行固体物料的孔隙结构特性测试，以考察多孔性固体与气体反应过程中固体颗粒的孔隙结构变化，确定转化率等重要数据，其研究表明，固体颗粒的孔隙特性对反应过程起关键性作用。

目前，采用通常的实验方法很难体现多孔性固体与气体反应的过程特性。如较传统的热重法，仅仅能够分析反应前后的固相转化率，无法反映实际反应进程细节。而将 X 射线衍射和扫描电镜相结合，在分析表面反应方面有独到优势，但在分析反应过程中颗粒内部孔隙结构的变化及其对反应过程的影响方面尚有明显欠缺。基于 CT 技术及图像处理技术进行物质孔隙结构的研究是一项较新的研究手段，但主要集中于土壤、石油储层和岩石类多孔介质的研究，关于填充床类多孔介质反应体系的相关研究还未见报道。可见现有实验方法在描述多孔性固体与气体反应方面存在着一定的局限性，或很难描述过程细节，或对物料内部的结构及其变化难以刻画。

文献 [9] 采用递归模型描述介质的多孔结构, 在此基础上建立了多孔介质内甲烷高温分解化学反应速率的数学模型。文献 [10] 建立了一个非等温瞬态模型来模拟多孔铁酸盐颗粒与合成气间的还原反应和热行为, 应用有限容积隐式方法数值求解后, 分析了颗粒孔隙率、直径、气体组成及温度对铁酸盐还原进程的影响。这些研究都考虑了化学反应及孔隙率共同作用对传递过程的影响, 但并没有讨论具体孔道结构以及反应过程孔隙结构的变化对多孔介质内气体输运及反应特性的影响。

文献 [11] 采用格子-波尔兹曼有限容积模型 (LB-FVM) 模拟孔隙结构, 研究了多孔介质几何结构对横向混合控制双分子反应的影响规律, 但其所涉及化学反应仅为流体间的单相反应。文献 [12] 从连续介质方法和守恒定律出发研究了流体饱和多孔介质内化学反应对非达西对流传热传质的影响规律, 但缺乏对化学反应表达式的专门讨论, 仅采用最简单的一级反应进行计算。

综上所述, 目前研究多孔介质内传输现象和反应特性的困难首先表现在多孔介质结构描述方法存在局限, 对多孔介质几何参量很难做出严格准确的描述。以简化几何模型为基础的宏观参数描述方法只能反映多孔介质结构的总体特征, 无法给出多孔介质结构特征的细节。其次多孔介质传输现象的宏观研究方法也存在局限很难同时兼顾描述多孔介质内部的局部传输细节和多孔介质与流体间反应的过程特性。很难在描述多孔介质内部的局部传输细节的同时又体现反应体系反应过程特性。此外大多关于多孔介质内传递现象的研究只是将化学反应的影响包含在源汇项中, 缺乏对化学反应项具体形式的专门讨论, 也很少研究化学反应与传递过程的耦合问题。

填充床反应器属于双重孔隙介质反应体系, 该体系内的流动、反应和结构变化属多层次-多尺度耦合问题。其特点是不同尺度上物理/化学机制的耦合和关联, 描述这种系统客观的复杂性和多样性, 需要在传统的连续介质模型基础上, 采用新的方法、新的模型来描述。如果只考虑单个尺度上某个物理/化学机制, 不可能揭示冶金进程中, 整个系统的固体结构变化、化学反应、相关物质传递和能量传递交互作用的复杂规律。所以对这类问题的深入研究, 需要从多个尺度进行考察, 既要从整体上把握问题的宏观传递特性, 又要能够对局部结构进行细观模拟, 揭示细观孔隙结构变化过程和耦合机理。

因此, 本书针对填充床类多孔介质内多相反应与传递过程的多尺度耦合问题, 将计算流体力学、传递原理、冶金反应工程学、非平衡态热力学、连续介质方法、多尺度方法与实验相结合, 分别引入细观和宏观两种尺度坐标描述细观孔隙的非均匀化构造和介质宏观均匀化结构, 将大尺度上的宏观传递特性与微观尺度上的化学反应机理和细观孔隙结构变化相结合, 建立多相反应多孔填充床内部温度场和浓度场的多尺度控制方程, 并对孔隙结构变化的双重孔隙介质内的流动、传热、传质特性及反应行为进行理论分析、数值模拟和实验研究, 获得多相反应多孔填充床内多相反应与传递过程的多尺度耦合机理, 从而为反应器的实验研究和设计提供数值上的依据和参考, 以指导冶金反应过程设备的科学设计、放大和优化操作, 并为冶金过程动力学和反应工程学的理论研究奠定基础。

## 1.2 数学物理模拟研究方法的作用

20 世纪 70 年代以来, 由于计算机软、硬件技术的发展, 冶金过程动力学和反应工程学研究开始大量引入数学物理模拟方法。冶金过程所涉及的对象往往是以气、液相为主体的多相反应体系, 存在复杂的动量、质量和热量的传递, 且并行一系列的物理化学反应。因此, 能定量分析各

种物理量传递过程的 CFD 理论和方法, 逐渐成为研究反应过程和现象的重要基础和手段。

在数学物理模拟研究方法被引入冶金过程的研究以前, 冶金工艺和速率过程的研究主要依靠实验室研究和现场观测, 在很大程度上要依靠长期积累的经验。这些方法至今仍具有重要的实用价值。但随着冶金工艺技术和相关科技的发展, 随着激烈市场竞争对工艺优化的要求, 传统的研究方法已不能适应新形势发展的需要。利用计算机硬件和相关的服务性软件, 进行数学模拟已经成为今后冶金过程研究的重要手段之一<sup>[13-15]</sup>。

所谓冶金过程数学模拟 (Mathematical Modeling Numerical Simulation) 是基于计算流体力学、计算传热学、计算燃烧学和冶金反应工程学的原理, 用数值方法通过计算机直接求解非线性联立的质量、动量、能量及组分守恒偏微分方程组, 通过数学分析, 预报出流动、传热、燃烧及反应过程的细节及规律, 即给出整个流场中各变量的时空分布, 进而分析冶金过程的速率和效果。因此这样的数学模拟已经成为工程装置优化、仿真设计和实现过程最佳控制的有力工具, 并且将得到进一步的发展和完善。数学模拟的作用主要表现在以下几个方面<sup>[16]</sup>。

对现有工艺:

① 提高对某些过程基本现象、反应机理、控制性环节的认识, 为改善工艺过程和操作提供依据;

② 探索工艺过程各参数的变化规律及它们之间的定量关系, 以优化工艺和实现对工艺过程的自动控制;

③ 指导中间厂和现场实物试验的设计和规划, 以节省开支。

对开发中的工艺:

① 对新设计工艺的可行性和灵活性作出准确的估计;

② 对规划和设计实验室、中间厂或实物规模的实验提供指导;

③ 帮助评估中间厂或实物试验结果和作比例放大;

④ 在一定条件下, 可替代中间厂或现场实物的开发性实验, 以节省费用。

随着科技的进步, 在传统方法的基础上, 人们开始引入新的理论和方法来研究多孔介质中的传递问题, 如施明恒等<sup>[17,18]</sup>将分形理论应用于多孔介质传递问题的研究。分形理论在描述几何无规则现象方面的独到特点, 使得任意复杂几何边界流动等传输现象的模拟成为可能<sup>[19-25]</sup>。郑忠<sup>[26]</sup>等采用格子气自动机模拟多孔介质中的传递过程, 李守德<sup>[27]</sup>等将不可逆过程热力学方法应用于渗流问题的研究, 这使得描述多孔介质内部的传输细节成为可能, 并在某种程度上具有普遍的指导意义。

## 1.3 多孔介质传递问题的研究现状和发展方向

多孔介质中传递问题的研究内容非常广泛。由于生产和生活的需要, 人们早已开始对这一过程进行研究、开发和利用, 尤其是在技术应用上发展迅速。但由于该过程的复杂性和多变性, 迄今为止对于多孔介质热、质传递的机理、计算式以及实验研究, 仍带有开发阶段的特征, 其研究成果及研究方法尽管具有实用或参考价值, 但均有局限性, 有待进一步改进与拓展。在实际应用中, 由于研究目的及所发生过程性质的不同, 研究内容各有侧重。如在地下水文和石油开采中, 研究重点是各种流体的流动规律<sup>[28,29]</sup>; 在多孔物品的干燥中, 着重研究水分的质量传递<sup>[30]</sup>; 对于多孔介质在强化沸腾换热中的应用, 则涉及气液两相流动与相变传热传质问题<sup>[31]</sup>; 在化工多孔填充床中不仅涉及气、液、固相的传热传质, 还与化学反应有关。尽管对于各种多孔介质中传

递问题的研究,其侧重点有所不同,但经过多年的积累与发展,多孔介质传递学科已具有相当的基础,取得了众多的研究成果,主要表现在流体流动和传热传质两个方面。

### 1.3.1 多孔介质中的流体流动

传热传质总是伴随流体流动而进行,流动对传热传质的效果起着决定性的作用,对流体流动规律的揭示是研究其他传递现象的基础。

流体通过多孔介质的流动称为渗流<sup>[32]</sup>。早在1856年,法国工程师Darcy在对城市地下水源的研究中得到了适合于一定条件下多孔介质中流体流动的Darcy定律,由此开始了人们对多孔介质中流体流动现象的关注。但在此之后的一个很长历史时期内,一直停留在土壤与岩层中水的流动一类单纯可实测的问题上,直到20世纪30年代以后,由于石油开采和运输业的迅速崛起,才加速了多孔介质流动学科的发展,并于50年代后逐渐形成了多孔介质流体动力学,即渗流力学这一学科分支。渗流力学是研究多孔介质中流体流动过程规律及其影响因素的科学<sup>[33]</sup>,它是流体力学与多孔介质理论、表面物理和物理化学交叉渗透而形成的。渗流力学的应用范围很广,如地下水或石油等地下流体在土壤等多孔介质中的渗流,工程装置(如化工填充床等)中的流体在各种多孔介质中的流动,甚至于生物体内的水、气及各种养分的运输等都要涉及到渗流力学。随着应用范围的不断扩大,渗流力学日益成为多种工程技术的理论基础。

对渗流问题的研究多是围绕流体流动的机理模型进行的。在传统流体力学中,根据动量定理可以导出黏性流体的运动方程,即N-S方程。对于流体在多孔介质中的流动,由于流动的孔道复杂、比表面积大、黏性作用明显而又复杂,很难像传统黏性流体力学那样去导出运动方程,因此其运动规律大多是通过实验总结出来的。

多孔介质中流体流动的早期研究是在未经修正的Darcy实验定律的基础上进行的,Darcy定律表明,流体通过多孔介质的流速与压力梯度成线性关系。将符合Darcy定律的流体流动称为Darcy流动,相应的模型可称为Darcy流动模型,该模型用以描述多孔介质中的低速层流流动。但是随后的研究表明,随着流动速度的增加,压力梯度和渗流速度之间不再满足线性关系,Darcy定律不再适用。鉴于Darcy定律的局限性,大量的研究者对多孔介质中的复杂流动进行了实验研究,并从流动的物理本质出发对流动现象进行深入分析,对Darcy定律提出了多种修正方案,得到多种非Darcy流动模型,其中最重要最常用的有如下三种:

(1) Darcy-Forchheimer流动 早在1901年,Forchheimer根据实验研究就发现,当渗流速度大到一定程度时,压力梯度和速度的关系将偏离Darcy定律,在流动的阻力项中应该再加入一个平方项。后来Pascal<sup>[34,35]</sup>在文献中也指出,低雷诺数流动时,压力梯度主要用来克服黏性阻力,所以Darcy定律成立,当流动速度增加到一定程度时,流动中的惯性力作用增强,这种惯性作用是由于流体通过颗粒组成的多孔介质时突然膨胀造成的,压力梯度除了用于克服黏性阻力外,还要用于克服惯性阻力,流动中的惯性力与速度的平方成正比。

(2) Brinkman流动 1947年,Brinkman从固体界面速度无滑移的基本论点出发,创造性地将Stokes穿透流与Darcy流相结合,并引入悬浮颗粒的有效黏度的概念,给出了对Darcy定律的修正。Brinkman流动方程可以很好地满足多孔介质流动区域和纯流体流动区域交界面处的无滑移条件,但很多研究表明,只有当多孔介质的孔隙率较高(一般在0.7以上)时,Brinkman流动才正确。

(3) Darcy-Brinkman-Forchheimer流动 上面两种流动模型均缺乏严密的分析,未能同时考虑界面效应和惯性效应。1981年,Vafai和Tien<sup>[36]</sup>在连续性假设的基础上,同时考

虑了流体的流动惯性和界面效应的综合作用,采用局部体积平均的方法,得到了现在常用的 Darcy-Brinkman-Forchheimer 流动模型。

尽管上述的流动模型可用以描述大多数情况下的多孔介质中流体流动过程,但模型参数的确定成为其广泛应用的一个制约因素,因此,对于渗透率等模型参数的测量和计算成为多孔介质中流体流动问题的一个主要研究内容。为此国内外学者进行了大量工作,文献 [37] 详细考察了影响渗透率的各个因素,提出了多个理论模型,确定了渗透率的计算表达式。国内的雷树业等人<sup>[38]</sup>研究了非固结颗粒床的渗透率与孔隙率的关系,指出在给定颗粒介质下,渗透率与孔隙率的关系是唯一的,李忠全等人<sup>[39]</sup>在不考虑气体压缩性的情况下,实验测定了多孔材料的渗透率和惯性系数,李亨等人<sup>[40]</sup>则在高压差和高流速情况下,考虑了气体压缩性,经实验测量并计算得到多孔材料的渗透率和惯性系数。

对多孔介质传热传质的研究离不开流体的流动,研究适用条件下的流体流动模式将会促进对传热传质的研究进展。

### 1.3.2 多孔介质中的传热传质

对多孔介质中传热传质过程的理论和实验研究已有近百年的历史。20世纪30年代, Richards、Sherwood 等<sup>[41,42]</sup>对热、质迁移机理进行了研究,发展了能量理论、液体扩散理论、毛细流动理论等用以描述多孔介质中热、质迁移过程。20世纪50年代前后,Лыков 等人<sup>[43]</sup>对多孔物品的干燥原理与技术进行了较全面、系统、深入的研究,发展了多孔介质中热、质迁移的热力学理论和综合理论以及相应的数学描述,形成了比较严密的理论体系,使人们对多孔介质传热传质过程的认识与控制达到了一个新的高度。

自20世纪80年代以来,由于新能源和新技术的发展,国际上在多孔介质传热传质领域内相继开辟了具有重要背景的新领域研究<sup>[44-47]</sup>,其中有代表性的为:

- ① 材料绝缘层的理论和实践以及相应的多孔体对流-辐射能量转换元件的研究;
- ② 对地热开发、石油热采和核反应堆正常工作具有重要意义多孔介质中多相流动和传热传质的研究、封闭空间多孔介质自然对流的研究和含油多孔岩层中蒸汽驱油的多相传递过程的研究;
- ③ 高性能多孔强化传热表面;
- ④ 机械作用下的多孔介质中气体-水分的置换现象;
- ⑤ 将高集成的超大规模集成电路看成一种多孔介质而发展了一种研究细微复杂结构内传热传质的研究。

用来描述多孔系统内热行为的模型有两种,即单相模型和双相模型。这两种模型间的主要区别在于,单相模型假设局部热平衡,而双相模型不采用这一假设。局部热平衡是指,在一个与宏观环境相比足够小,而与微观结构相比又足够大的局部尺寸范围的多孔介质内,固体相和流体相的温度被认为是相同的,因此单相模型仅有一个能量方程。当局部热平衡被破坏时,单一能量方程需要被两个能量方程所取代,一个是流体相能量方程,另一个是固体相能量方程,即所谓的双方程(双相)模型。在过去的几十年中,基于局部热平衡假设的单相模型被广泛应用于对多孔介质中传输现象的建模研究中<sup>[48-53]</sup>,因为这一假设可使问题的求解和分析得到很大简化。对于大多数干燥过程,局部热平衡假设是可以接受的<sup>[51]</sup>。

1972年, Bear<sup>[54]</sup>对多孔介质中热量和可溶解的物质同时输运的非绝热系统进行了研究,他在建立描述多孔介质中热量和物质输运的方程时,按照处理多孔介质中输运现象的一

般方法, 首先建立起描述在充满多孔介质孔隙空间的流体连续介质中热和物质运输现象的数学公式(方程组), 然后使用平均化过程从微观尺度(在孔隙空间内部)导向宏观尺度, 这一过程通常要与多孔介质的某种理想化模型相联系。所得到的结果是对多孔介质中热和物质运输问题的宏观数学描述, 其中每个流体变量都具有平均的意义。Bear 认为, 对于多孔介质中热量运输的许多情形, 特别是对于低雷诺数的流动, 可忽略流体和固体间的温度差异, 即  $T_f = T_s \equiv T$ , 这相应于  $h = \infty$ 。在这样的条件下, 可将流、固相能量方程合并为一个总的能量方程进行求解。在叠加流、固相能量方程时, 已经隐含着—个简单的平行传导模型的假设。即在这一模型中假定通过流体相的传导和通过固相的传导是各自地同时发生, 二者之间并不交换热量。显然, 在流体相和固相之间不断交换热量的实际情形比这种模型复杂得多。

1977 年, S. Whitaker<sup>[55]</sup> 在研究多孔介质干燥过程问题时, 应用局部热平衡假设, 将多孔介质干燥系统中固、液、气三相的三个能量方程相加, 得到多孔介质干燥过程的总能量方程, 从而使问题得到简化。1978 年, P. Cheng<sup>[48]</sup> 为了研究地热系统对流传热问题的数学模型, 将地热储存库理想化为饱和多孔介质, 同样是在局部热平衡假设的基础上, 得到水力热对流地热系统的总能量方程以及为气体和液体所饱和的多孔介质的有效导热系数表达式。

综上可看出, 虽然早期关于多孔介质中流体流动和热量运输的研究, 已取得了很大的进展, 但是大多数关于多孔介质中流动和传热的解析和数值研究都是在流固相局部热平衡的假设下进行的, 这也使得单相模型的应用受到了很大的限制<sup>[56-58]</sup>, 因为无论在下面哪一种情况下, 系统都将严重偏离局部热平衡状态, 此时, 仍采用单相模型来描述问题就会引起很大误差。系统严重偏离局部热平衡状态的几种情况如下:

- ① 系统中存在快速加热或快速冷却过程;
- ② 两相间的温度梯度很明显;
- ③ 流、固相间的热性质差别很大;
- ④ 对流传热很重要;
- ⑤ 任一相中存在明显的热源或热汇。

Wakao 等人<sup>[59]</sup> 指出, 当固相和流体相中的任何一相内有显著的热量产生或消耗时, 两相温度将不再相等。Kaviany<sup>[60]</sup> 在他的研究中指出, 当界面处的温度随时间而明显变化, 同时流、固两相的比热容和热导率有很大差异时, 各相的局部温度变化速率会明显不同。

早在 1929 年, Schumann<sup>[61]</sup> 就认识到不能忽略两相间的温度差, 建议使用双方程模型处理多孔介质内的传热问题, 但因其求解难度较大、相间换热系数测量困难而没有实现。自 19 世纪 70 年代以来, 随着电子计算机软硬件技术的飞速发展, 非热平衡的双相模型逐步受到重视和应用。双相模型最初的具体方程是由 Schlunder<sup>[62]</sup> 在 1975 年提出的, 在这一经典模型的每一个方程里, 都包含有一个表示流体和固体骨架间进行热量交换的耦合项, 此耦合项由界面传热系数同两相间温度差的乘积所构成。Auriault 和 Royer<sup>[63]</sup>, Quintard 和 Whitaker<sup>[64]</sup> 都对双方程模型的理论基础进行了研究。前者使用均质化技术 (homogenization technique), 这种方法需要对两相物理属性的相对大小进行预先判断, 所得到的相交换项的形式为两相平均温度差的瞬时卷积。后者则采用体积平均方法 (the method of volume averaging) 进行研究, 相交换项被表示成容积热交换系数和两相平均温度差乘积的形式。

近十几年来, 非热平衡的双相模型因其适用性而受到极大关注, 但因双相模型求解的难度较大, 采用双相模型的相关研究都是针对某一特定系统, 并采用各种简化手段来进行的。例如,

Lee 等<sup>[65]</sup>应用非热平衡假设研究填充多孔介质孔道内的强制对流流动, 获得了流、固相温度分布的解析解。Marafie 等<sup>[66]</sup>运用非热平衡的双相模型来表示流体和固体的能量传输, 利用 Darcy-Forchheimer-Brinkman 模型来描述多孔介质内的流体传输, 解析研究了通过填充有多孔介质的孔道内的强制对流流动, 得到流、固温度场的解析解和相关参数的影响规律。Kim 等<sup>[67]</sup>分别采用单相方程和双相方程两种模型来求解微孔道散热片内温度分布, 并应用数量级分析的方法来确定局部热平衡假设的适用范围。Amiri 和 Vafai<sup>[68]</sup>应用通常的流体流动模型和两相能量方程在常数墙温度的边界条件下, 研究了孔道内的强制对流传热。Lee 和 Vafai<sup>[69]</sup>应用非热平衡假设研究了填充多孔介质孔道内的强制对流流动, 采用边界处热流量为常数的边界条件, 得到流、固相温度分布的解析解, 并讨论了 Darcian 流动和单方程模型的正确性。

两相间传热系数是经典双相模型中的一个重要参数, Kuwaharad 等<sup>[70]</sup>研究了描述多孔介质中对流的双能量方程中界面传热系数的确定方法, 建立了一个 Nusselt 数的通用关联式。Alazmi 和 Vafai<sup>[71]</sup>对局部热不平衡条件下的常数墙热流边界条件进行了分析, 并对各文献中出现的不同形式的常数墙热流边界条件进行了归纳总结。Kendall 等人<sup>[72]</sup>发展了一个理论焓模型以研究多孔介质中的相变过程, 解析了一个近似的双温度模型, 其结果提供了相变前沿的参数信息, 同时也指出局部热平衡适用的条件。

我国多孔介质传热传质的研究始于 20 世纪 50 年代, 从对国产保温材料和建筑材料的热物性测试以及泥煤的干燥开始, 经历了几十年的研究历程, 已经取得了一批有价值的研究成果。虞维平等人<sup>[73,74]</sup>研究了未饱和含湿多孔介质中的毛细滞后现象, 从理论上对毛细滞后的成因提出了新的见解, 建立了毛细滞后准则, 实现了对毛细滞后现象的定量描述, 这是一个突破性的进展。王补宣、施明恒等人<sup>[75-78]</sup>发展了多孔介质热湿迁移性质的测定方法和技术, 如采用平面热源法和动态热线法测量热导率和导温系数, 采用电容法测量平均和局部湿含量等。此外, 王补宣、张兴<sup>[79,80]</sup>研究了多孔介质中自然对流规律, 彭晓峰等<sup>[81]</sup>研究了微型结构内流体流动与传热现象, 蒋绿林等<sup>[82,83]</sup>研究了多孔物料床中的液体沸腾换热, 均取得了开创性的成果。

综上不难看出, 虽然关于多孔介质内的传热传质现象已取得了许多重要结论, 但大多数都是针对多孔骨架为惰性物料的情况, 而对颗粒物料发生化学反应的多孔介质内的流动换热耦合现象的系统研究较少。然而, 此方面的研究对冶金工业和化工生产具有重要的理论和实际意义。因为气固反应广泛存在于冶金和化学工业实际中, 多孔性固体与气体之间的反应是火力发电、工业窑炉、清洁燃烧等实际应用中的一个重要过程<sup>[84-86]</sup>。在矿石焙烧和还原、焦化、铁矿石烧结、高炉炼铁等冶金过程中, 也涉及大量多孔介质内的传输现象, 其对反应过程和反应效率有着重要的影响<sup>[87]</sup>。

### 1.3.3 多孔填充床中反应与传递过程的耦合

在冶金和化工等领域中, 填充床作为进行流-固反应的反应器被广泛应用。填充床是一类典型的多孔介质, 由固体颗粒和颗粒孔隙间流动的流体所组成, 颗粒松散地堆积在一定形状容器或限定范围内<sup>[88]</sup>。与通常的多孔介质不同, 其内部进行着复杂的传递过程和化学反应。在这种多孔介质体系内, 伴随多相化学反应同时发生的还有与孔隙结构密切相关的质量、动量、能量传递过程。填充床内的流体流动情况、温度和浓度分布情况将直接影响反应过程, 同时化学反应的发生也使得传递过程更加复杂, 化学反应和传递过程相互联系、相互制约。近些年来, 人们开展了对填充床反应器的理论和实验研究, 这方面的理论研究主要是建立用于模拟过程的数学模型及借助模型对反应器进行分析, 但尚未取得满意的结果。随着工艺过程的不断更新和计算机技术的不断

断发展,通过数学模型对反应器操作实现自动控制也将势在必行。因此,建立形式简洁、应用方便,同时又具有足够准确性的过程数学模型是当前冶金反应工程中迫切需要解决的课题。

传递过程和化学反应的相互作用也是国际上十分重视的问题,催生出化学反应工程学,其强调反应过程既是化学过程又是物理过程。而高炉、冶金炉这一类重要的化学反应器也把对传递过程的研究作为冶金科学新的发展方向。但在冶金化工中,对流体混合物和两相流中的传递过程研究较多,对多孔介质中与渗流同步的反应和传递过程的研究却较薄弱。实践表明,传递过程对实现预定化学反应进程和产品的质量有很大影响。因此,研究多孔介质体系中所发生的反应和传递过程,探求多孔介质中反应和传热、传质的相互作用规律具有重要的理论和实际意义。

填充床反应器内存在复杂的动量、质量和热量的传递,且并行一系列的物理化学反应,现在常用的实验方法和测试手段很难获得多孔性固体与气体反应的过程特性。如比较传统的热重法,仅仅能够分析反应前后固相转化率的数据,而流态化反应过程中反应物颗粒相互碰撞,以及微小颗粒随气体的流失等都会影响其准确性。近年来逐渐得到应用的较新实验方法,如X射线衍射和扫描电镜相结合的方法,在分析表面反应方面有其独到的优势。但是在分析反应过程中颗粒内部孔隙结构的变化及其对反应过程的影响方面有明显欠缺。总之,现有实验方法在描述多孔性固体与气体反应方面都或多或少地存在着一定的局限性,或很难描述过程细节,或对物料内部的结构及其变化难以刻画。根据目前的技术水平,发展相应的实验方法尚存在一定困难,因此,能定量分析各种物理量传递过程的计算流体力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)理论和方法,逐渐成为研究反应过程和现象的重要基础和手段之一<sup>[89,90]</sup>。由于涉及孔隙结构变化、多相化学反应和多场多组分的交叉耦合,描述问题的场方程必然十分复杂,因此在机理研究和物理模型研究的基础上提炼出反映主要矛盾的可实现定量计算的数学模型十分重要。过程数学模型不仅可定量分析实际操作条件下反应器内部状况,还可对假想的各种操作条件进行模拟计算,推算实现某种操作的可能性及某一时刻反应器内的状况,从而为改进操作及设计反应器提供有用情报。在实际生产中,人们还往往需要了解某一操作参数发生变化时,整个过程将会出现什么结果,同样,借助数学模型也可以给予预报。

本工作旨在对发生多相化学反应,以及无法忽略孔隙内流体同固体骨架间温度差的颗粒填充床体系,考虑局部热不平衡的影响,并用适当的控制方程来描述该体系内的质量、动量、能量传输过程,探求多孔介质体系内固有多相化学反应时的传热传质规律和填充床反应特性。因为流动、扩散、热传导、化学反应等都是不可逆过程,不可逆过程热力学可以充分考虑到这种交叉耦合效应,建立反映基元特征的数学表达式。所以本书的另一个工作重点就是采用非平衡态热力学方法建立数学模型,研究多孔介质物质体系在多相化学反应条件下的传递过程规律。另一方面,冶金填充床类多孔介质结构复杂,颗粒随机堆积,在某些情况下更接近于包含多种不同级别孔隙体系的离散介质,因而,本书第七章将基于离散体假设的孔隙网络模型<sup>[91]</sup>引入多孔填充床内气固反应与传递过程耦合问题的研究,直接在孔道等级上研究细观孔隙结构、微观气固反应与宏观传输过程的耦合机理。孔隙网络方法是研究孔隙结构与渗流特性关系的重要手段,该方法将多孔介质的渗流空间视为相互连通的喉道和孔隙节点组成的网络体,从而将介质细观孔隙结构的影响考虑在内。相对于惰性多孔介质内流动、传递问题的孔隙网络研究<sup>[92,93]</sup>,对多孔介质反应器内传递过程的孔隙网络模拟研究较为有限,且主要集中在孔网络结构对催化类多孔介质反应器反应特性影响的研究上<sup>[94,95]</sup>,对孔隙结构随反应进程变化的冶金填充床类反应体系内传递过程和多相反应耦合机理的孔隙网络模拟研究极少。美国普林斯顿大学的研究人员将 Pore-scale 和 Field-scale 两种模型关联起来建立了多孔介质中的多相流模型<sup>[96]</sup>。文献 [97] 应用有限容积多尺度有限元方



法 (Finite Volume Multiscale Finite Element Method, FVMSFEM) 研究了非均质多孔介质内的传递问题。这些方法的研究为我们应用多尺度模拟技术研究填充床反应器内孔隙结构变化及其对传递过程的影响规律提供了参考思路。

## 1.4 研究内容

多孔介质传递原理及其分析方法在实际过程中有广泛的应用,包括多孔物料干燥过程、多孔填充床中的传递过程、地热热储中的流动与热量传输过程、化工填充床中的传热传质过程、由热管内壁多孔芯中的传热传质过程,以及利用多孔结构强化或削弱传热过程等。对于伴有化学反应的多孔介质中传递过程的研究是主要研究方向之一。

本书以进行气固非催化反应的填充床反应器为研究对象,将计算流体力学、传递原理、冶金反应工程学、非平衡态热力学、多尺度方法与实验相结合,充分考虑到多孔介质的孔隙结构特征和多相物质多场耦合作用,在机理研究的基础之上,以理论分析为主研究多孔介质反应体系内的传热、传质同各种物理化学效应间的相互影响规律。

主要有以下几个方面的内容:

① 在冶金动力学基础上,结合填充床中的颗粒堆积方式,推导出不同控制机理条件下微元体的综合反应速率式,并建立相应的描述填充床内流体流动与反应、扩散问题的数学模型。以铁矿石的间接还原反应为例,研究不同边界条件下多孔介质中发生气固反应时传质与化学反应的相互作用规律。

② 在推导出传热控制机制下微元体综合速率方程基础上,根据局部热不平衡假设的双方程模型及适当的流动方程建立数学模型,对发生强吸热化学反应的冶金多孔介质反应器内的流动和传热耦合过程进行研究。

③ 考虑到流体的惯性作用以及边界层现象的影响,采用 Ergun-Forchheimer-Brinkman 流动方程描述填充床内的流体流动,建立柱坐标下固定床中石灰石热分解反应与传热、传质耦合的数学模型。进一步研究不同条件下固有强吸热化学反应的颗粒填充床反应特性。

④ 根据不可逆过程热力学理论,研究温度梯度和浓度梯度同时存在的情况下,吸热反应多孔填充床内化学反应与传热、传质的耦合扩散作用。考察 Soret 效应和 Dufour 效应的影响程度与主要控制参数间的关系。

⑤ 将不可逆过程热力学方法和局部热不平衡的双方程模型相结合,并将气固反应宏观动力学的反应特性考虑在内,建立多孔介质反应器内球团矿煅烧反应与传热、传质耦合的非稳态数学模型,考察局部热不平衡条件下, Soret 和 Dufour 耦合扩散效应对带有强制对流的吸热反应多孔填充床内的热、质传递过程及化学反应特性的影响规律。

⑥ 将宏观反应动力学机制与耦合扩散效应的影响综合考虑在内,构建不同控制机制下的传热-传质-化学反应交互耦合模型,揭示化学反应机制对吸热反应多孔填充床内耦合传热传质现象的影响规律。

⑦ 将基于离散体假设的孔隙网络方法引入多孔填充床内气固反应与传递过程耦合问题的研究,构建颗粒堆积多孔填充床内,细观孔隙结构、微观气固反应及宏观传输过程交互耦合的多尺度孔道网络数学模型,直接在孔道等级上分析床层孔道结构特征及颗粒自身孔结构变化对传递过程和反应特性的影响规律。