

高等教育试用教材

气固反应工程

许贺卿 主编

杨鸿章 主审

原子能出版社

高等教育试用教材

气固反应工程

许贺卿 主编 杨鸿章 主审
赵 珺 王德义 审校
沈国宏 编
辛振林

原子能出版社

(京)新登字077号

内 容 简 介

本书系为高等学校核化工专业本科生编写的教材。全书共分九章。第一章为绪论。第二至四章介绍了化学反应动力学、均相反应器和非理想流动等有关化学反应器设计的基础知识。第五、六两章对气固反应宏观动力学和固体颗粒几种转化类型气固反应器设计原理作了较详细的讨论。第七章介绍了各种类型气固反应器和管式反应器计算的基本方法；之后在第八章中专门讨论了气固流化床反应器的设计及其相关问题。最后一章简要介绍了固体粉末的流动特性、送料和计量等有关知识。书中并编入了大量例题。

本书亦可供化工、冶金及无机材料等专业的教学、科研、生产和设计人员参考。

× × × ×

本书经放射化学与核化工分教材委员会于1989年7月由李洲和汪忠明主持召开的教材审定会通过，作为高等教育试用教材。

高等教育试用教材

气固反应工程

许贺卿主编 杨鸿章 主审

赵 珺
沈国宏 编 王德义 审校
辛振林

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京地质印刷厂印刷

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 18.125·字数 487千字
1993年12月北京第一版·1993年12月北京第一次印刷
印数1—1000

ISBN 7-5022-0843-7

TL·547(课)定价:8.50元

前 言

本书是根据原核工业部教育司召开的教材大纲审定会议通过的大纲编写的‘用作高等学校核化工专业本科生的教材。书中运用物理化学和化工原理的理论与定律，对化学反应器中的反应和传递过程进行了详细分析，目的是使学生掌握化学反应器设计的基础知识和必要的实验研究方法，从而能够正确地选定反应器的合理型式、制定适宜的操作条件及进行反应器的工艺设计。这同时也可为学生将来改进现行的反应器和研制新型反应器打好坚实的基础。

气固反应是一类主要以固相转化为其特征的非催化反应，它不仅在核燃料生产中占有重要地位，而且在化工、冶金、材料及能源等技术领域中也有广泛的应用，因此，日益为各国有关学者所瞩目。本书是在编者多年从事反应工程教学的基础上编写的，并注意反映气固反应工程领域新的研究成果。本书第二、三、四章在讲述化学反应器设计的基础知识时，注意吸收已出版的教科书的长处，做到有所取舍。由第五到第八章，力求较全面地体现气固反应工程的特点，对非催化气固反应动力学和气固反应器特别是流化床反应器作了较详细的讨论，既有理论分析又注意了工程应用。为帮助学生对基本概念的理解和应用，书中编入了大量的例题。这些内容对于从事上述类似领域工作的科学技术人员也有参考价值。鉴于气固反应工程还是一门比较年轻的分支学科，有些内容还不成熟，资料也较不完整。而且，目前国内尚未见主

要以气固反应为论述内容的反应工程著作的问世，因此，本书从取材到材料归纳整理虽力争做到用理论进行分析，以便于理解，但这毕竟只是一次尝试，在对某些具体问题的分析和理解上，难免有失之偏颇之处。然而从开阔学生视野，培养学生分析问题和解决问题的能力上说，我们认为这样做是有必要的。

本书由许贺涛主编。前言、第一章、第七章由许贺卿编写，第二、四、八章由沈国宏编写，第三、五、六章由赵珺编写，第九章由辛振林编写。全书由杨鸿章主审，王德义审校。书稿的审定会由清华大学李洲副教授和原子能出版社汪忠明副编审主持。原子能出版社金一一任本书责任编辑。核工业总公司教育培训部贺兴章同志对本书的编写给予了热情的支持和帮助。参加本书审稿会的同志也对本书提出了宝贵意见。编者在此表示衷心的感谢。

由于编者水平所限，错误和不妥之处，恳请读者不惜指教。

编 者

1991年7月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 气固反应的分类及特点	(1)
一、分类	(1)
二、特点	(5)
第二节 气固反应工程的内容及研究方法	(7)
第二章 化学反应动力学	(10)
第一节 化学计量学	(10)
一、化学反应的转化率	(10)
二、化学反应收率和选择性	(12)
第二节 化学反应速率及其表示方法	(15)
第三节 化学反应的速率方程	(16)
一、简单反应动力学	(18)
二、复杂反应动力学	(22)
三、等温变容过程	(33)
第四节 温度对反应速率的影响	(36)
第五节 动力学参数的测定	(39)
一、用积分法分析实验数据	(40)
二、用微分法分析实验数据	(44)
三、活化能的测定	(48)
主要符号	(49)
参考文献	(51)
第三章 均相反应器	(52)
第一节 概述	(52)
一、化学反应器的操作方式	(52)
二、反应器内流体的流动	(54)
三、反应器设计的基本原理	(56)
第二节 间歇反应器	(60)
一、等温间歇反应器中进行简单反应	(62)
二、等温间歇反应器中进行平行反应	(65)

三、等温间歇反应器中进行连串反应	(68)
四、变温间歇反应器	(70)
第三节 活塞流反应器	(74)
一、等温活塞流反应器	(75)
二、变温活塞流反应器	(80)
第四节 全混流反应器	(88)
一、全混流反应器的物料衡算	(89)
二、全混流反应器的热量衡算	(93)
第五节 理想反应器的组合	(96)
一、全混流反应器的串联与并联	(97)
二、活塞流反应器的串联与并联	(106)
三、理想反应器的组合	(107)
第六节 几种简单反应器性能比较	(111)
主要符号	(117)
参考文献	(118)
第四章 非理想流动	(120)
第一节 问题的提出	(120)
第二节 连续流动反应器中的返混和停留时间分布	(120)
第三节 停留时间分布的概念	(123)
一、停留时间分布的表示方法	(123)
二、停留时间分布的实验测定	(125)
三、停留时间分布的数字特征	(127)
四、停留时间分布曲线的作用	(133)
第四节 流动模型	(135)
一、理想流动反应器的流动模型	(135)
二、扩散模型	(138)
三、多级全混模型	(148)
四、多级、每级内全混、级间有限混合模型	(152)
五、组合模型	(156)
第五节 流体的混合态及其对反应的影响	(159)
一、流体的混合态	(159)
二、流体的混合态对反应过程的影响	(160)
主要符号	(166)

参考文献	(168)
第五章 气固反应动力学	(170)
第一节 气固反应过程步骤	(170)
一、固体颗粒的宏观结构和性质	(170)
二、过程步骤	(171)
第二节 气固反应的传递过程	(173)
一、气体与固体颗粒表面间的传质	(173)
二、传热	(179)
三、气体在多孔颗粒内的扩散	(193)
第三节 吸附与化学反应	(204)
一、吸附与脱附	(204)
二、表面反应动力学	(209)
第四节 伴有孔扩散的反应	(212)
一、多孔颗粒内反应组分的浓度分布	(213)
二、内扩散有效因子	(214)
第五节 气固反应过程固体结构的变化	(217)
一、化学变化引起的结构改变	(218)
二、烧结与软化	(219)
第六节 气固反应动力学模型	(220)
一、单个致密颗粒的反应	(221)
二、单个多孔颗粒的反应	(242)
三、实际反应系统的复杂情况	(261)
四、通过气体介质的固-固相反应——双气固反应	(268)
第七节 气固反应的实验研究方法	(275)
一、固体物理特性的测量	(275)
二、气固反应实验系统的设计	(284)
三、反应速率的测定	(285)
主要符号	(291)
参考文献	(294)
第六章 气固相非催化反应器的计算	(296)
第一节 固体粒径不变、气体浓度恒定的反应器	(296)
一、单个反应器	(297)
二、有扬析和沉降(分级)并有少量磨损的反应器	(306)

三、球形颗粒多段反应器	(316)
四、其它颗粒形状和固体接触模型的情况	(318)
第二节 固体粒径不变、气体浓度变化的反应器	(319)
一、单个反应器	(321)
二、反应器-再生器系统	(324)
第三节 颗粒粒度变化的反应器	(326)
一、单个反应器的操作方程式	(326)
二、粒度变化的反应器-再生器系统	(331)
主要符号	(332)
参考文献	(334)
第七章 气固反应器	(335)
第一节 气固反应器的类型与应用	(336)
一、平推流反应器	(336)
二、全混流反应器及其改进型	(350)
三、混合式反应器	(366)
第二节 管式反应器	(367)
一、管式反应器的气固流动	(367)
二、管式反应器的热传递	(385)
三、管式反应器的计算	(395)
第三节 火焰反应器和等离子体反应器	(399)
一、火焰反应器	(399)
二、等离子体反应器	(403)
主要符号	(406)
参考文献	(408)
第八章 流化床反应器	(410)
第一节 概述	(410)
第二节 流化床中的气、固运动	(412)
一、流化床的流体力学	(412)
二、气泡及其行为	(422)
三、乳化相的动态	(428)
第三节 流化床中的传递过程	(430)
一、流化床中的传热	(430)
二、流化床中的传质	(434)

第四节 流化床的数学模型	(437)
一、概述	(437)
二、两相模型	(439)
三、鼓泡床模型	(446)
四、其它模型	(450)
第五节 细颗粒流化床	(455)
一、细颗粒流化床流体力学特性	(457)
二、气泡运动规律	(461)
三、细颗粒在高流速下的流化	(463)
第六节 流化床反应器的设计	(467)
一、床型的选择	(467)
二、流化床主体尺寸的确定	(471)
三、气体分布器	(480)
四、内部构件	(488)
五、流化床的除尘设备	(496)
第七节 流化床反应器的控制与测量技术	(499)
一、流化床层测压装置	(500)
二、床层料面的测量	(502)
三、床层温度的测量	(507)
主要符号	(507)
参考文献	(511)
第九章 粉体的流动及供料	(513)
第一节 概述	(513)
第二节 粉体的力学特性	(513)
一、休止角 θ	(513)
二、内摩擦角 θ_f	(514)
三、崩溃角及差角	(514)
四、平均抹刀角	(514)
五、凝集度或称聚集度	(515)
六、均匀度	(515)
七、分散度	(515)
第三节 粉体的流动特性	(515)
一、粉体流动的基本性质	(515)

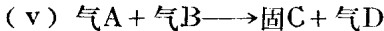
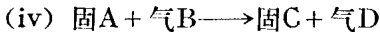
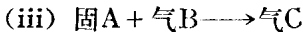
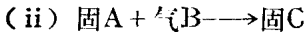
二、聚集性粉体的流动	(518)
第四节 高松密度粉体的流动	(523)
一、高松密度粉体的流动特点	(523)
二、流动中的压降	(525)
三、垂直向下卸料	(528)
四、水平管中的流动	(532)
五、流化床侧面孔口的流出	(536)
第五节 低松密度粉体的流动	(541)
一、低松密度粉体流动的特点	(541)
二、水平流动时的最低气体流速	(542)
三、垂直流动时的最低气体流速	(547)
四、倾斜管中最低气体流速	(549)
五、低松密度粉体在输送中的压降	(550)
六、气力输送中气体速度和混合物浓度的决定	(555)
第六节 粉体的供料及计量	(556)
一、螺旋输送机	(556)
二、粉体旋转阀供料器	(560)
三、旋转圆盘供料器	(562)
四、其它型式粉体供料器	(563)
符号说明	(565)
参考文献	(567)

第一章 绪 论

第一节 气固反应的分类及特点

一、分 类

气固反应是非催化多相反应，它在现代工业和科学技术的发展中占有重要的地位，涉及广泛的领域，基于反应剂和产物的物相结合方式不同，气固反应可分成以下 5 类：

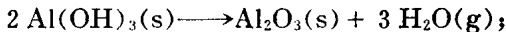


第(i)类反应是固体分解反应，它是工业上制备金属氧化物的最主要的方法。金属盐、金属酸盐、金属氢氧化物、金属及其氧化物的水合物以及金属的络合酸盐及其复盐等的热分解均属此类反应。其中典型的反应有：

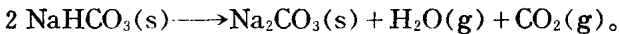
煅烧碳酸钙（石灰石）以生产石灰和CO₂



制铝工业中把Al(OH)₃煅烧成氧化铝（Al₂O₃）



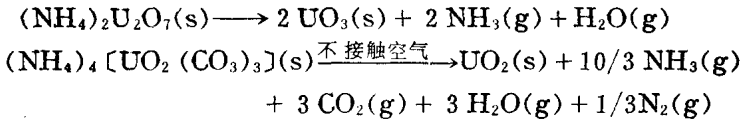
重碱（NaHCO₃）煅烧制备Na₂CO₃



因为由金属盐等的热分解过程制备的金属氧化物粉末通常均具有较高的活性，故在精细无机化工产品、陶瓷材料基料和催化

剂及其载体等许多高新技术材料的生产中得到广泛的应用。

在核工业中，铀酰盐的煅烧是制备核燃料所需的铀氧化物的重要过程，其中重铀酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7]$ 和三碳酸铀酰铵 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 的热分解即为两个主要的实例：

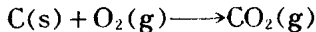


这类分解反应多数是吸热的，而且热效应都较大，反应速率取决于从外部向反应体系供热速率。因而要求煅烧设备既应具有高的传热效率又应易于控制和调节，以便提高设备产率和满足对产品特定性质的要求。

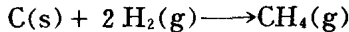
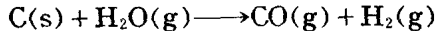
第(ii)类反应的典型例子是各种金属及其低价氧化物的氧化和气体在固体表面的化学吸附。

第(iii)类反应是固体气化反应。它是又一类在工业上应用十分普遍的反应。例如，煤(或碳质)的燃烧和气化及金属化合物卤化挥发反应等即为典型的实例。

煤的燃烧反应

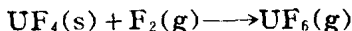
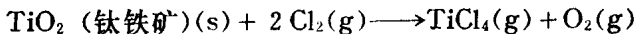


在能源工业中所具有的重要性是众所周知的。而煤的气化反应



是充分利用碳质资源的主要途径。由气化反应生产出的 H_2 和 CH_4 是化学工业的重要原料。

卤化挥发反应是制备挥发性金属卤化物的方法。在这类卤化物中有些在工业上具有很大的实用性，例如：



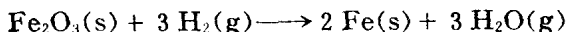
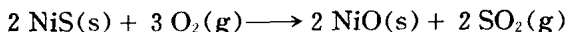
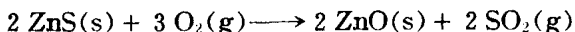
TiCl_4 是用高温氧化法生产金红石型 TiO_2 颜料的原料。由 UF_4 氟化生产 UF_6 是核燃料生产中最重要过程之一，这是由于 UF_6 是目前核工业中生产浓缩铀(含 ^{235}U 浓度高于天然铀)的唯一原

料。

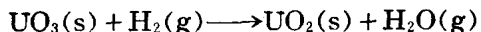
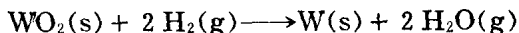
此外，利用金属卤化物相对挥发度上的差别，还可进行金属元素之间的分离。在核工业中应用 UF_6 与其他氟化物在挥发性上的不同从而达到铀与杂质元素分离的目的就是其中成功的一例。

第(iv)类反应是气固反应更为普遍化的形式，也可以把其他几类反应视为此类反应的特殊形式，因而它已成为最受人们关注的气固反应体系。由于此类反应涉及到固体反应物转化为固体生成物的固相转化过程，因而在反应机理和生产技术上更为复杂些。从某种意义上说，对此类反应的深入研究会从整体上促进气固反应工程的发展和进步。

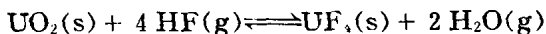
此类反应的工业应用和所涉及的技术领域更为广泛，其中最具有代表性的是金属冶炼工业中硫化物矿石的氧化焙烧和铁矿的直接还原：



在稀有金属和核燃料生产中，这类气固反应也占有重要地位。例如，金属氧化物的还原反应：



和 UO_2 的氢氟化反应：



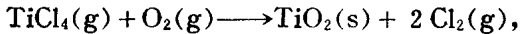
由于反应过程中固体反应物转化成固体生成物会引起晶体密度的变化，从而导致晶体的膨胀或收缩，其结果势必发生固体结构也随之改变。这种效应对反应动力学行为会产生重要影响，是使反应过程变得十分复杂的主要因素之一，从而在一定程度上增加了气固反应的动力学研究 and 工程开发的复杂性和难度。

在此类气固反应中，还可区分为可逆和不可逆两种，对于可逆放热反应如 Fe_2O_3 还原和 UO_2 氢氟化，因为反应速度受到化学平衡和动力学双重因素的影响，存在着最佳反应温度问题，从而

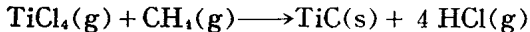
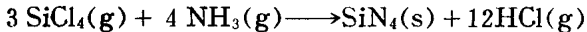
使得反应过程的控制和反应器的设计更趋复杂和困难。

第(v)类反应的特点是气体反应物向固体产物的转化。这类反应在工业上也有重要的应用。它是制备超细粉体的一种重要的工业方法,例如,

生产颜料级 TiO_2 的 TiCl_4 气相氧化反应

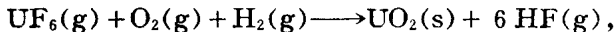


和某些特种高温陶瓷体原料的制备反应

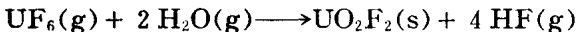


即为典型的实例。

在核工业中,利用氢氧焰直接转化 UF_6 为 UO_2 的反应



和 UF_6 的水解和还原反应



都是核燃料生产工艺中的主要的转化过程。

在工业上实现气相转化反应的必备条件是创造快速反应的情况,即瞬时能达到反应终点。其中有的反应可以自热进行;有的则需引入热源为之造成高温区,反应过程才能得以实现。

火焰反应器是工业上用于此类反应的主要反应器型式之一。

从以上简要的介绍可知,有些气固反应在工业上的应用已有很长的历史,而且生产体系也异常庞大,由于其在国民经济中所起的重大作用,因而针对单项生产的研究和改进都取得了重大的进展。但是把气固反应如同气固催化反应一样做为独立的一门科学来研究,却要落后得多。只是在人们愈来愈认识到气固反应其特殊的动力学规律和对反应器设计所特有的要求,尤其是它在现代新兴科学技术发展中的作用和前景日益显示出重要作用之后,在近20年来,气固反应工程学才在化学反应工程的教科书中占据了一定位置,并有了较高水平的论文和专著的发表,正在逐步发展成化学反应工程学中主要组成部分之一。

应当强调指出，核工业的发展，尤其是在以军事需要为主要目的的一段时期内，出于对核燃料的急迫需求，对铀转化反应过程及其反应器的研究投入了大量的人力物力。其规模的广度和深度，远远超过了任何单项的生产过程，从反应动力学研究到反应器的开发都取得了相当丰富的成果，从而使铀化工生产和设备在气固反应工程领域至今仍处于相对领先的地位，同时也为气固反应工程学的发展起到了开拓和奠定基础的作用。

以各种流化床气固反应器的开发与应用为例，多数新型流化床反应器几乎都是首先由核工业研究开发并首次投入工业应用的，尤其是那些适合于中等批量生产的设备。这从第七章气固反应器应用概况的介绍中可窥一斑。

二、特 点

从工程角度看，气固反应有如下特点。

(1) 反应类型的多样性。虽同属气固反应范畴，但由于反应类型不同，因而反应动力学特性的差别甚大，为了从工程上进行反应过程分析、选择合理的工艺流程和确定工艺参数以及对反应器进行的开发和设计，都必须适应反应类型的特点，才不致于造成技术上总体的失误。

(2) 固体反应性。与液态和气态的化合物不同，化学组成相同的固体，其反应性通常会有很大的差别。作为固体反应物的原料，其反应性不仅与来源有关，而且也与其制备的方法和工艺条件有关，归结起来是由固体初始结构所决定。此外，反应过程中固体结构发生的变化也影响固体的反应性。

由于固体原料反应性各异，因此物料的反应动力学特性具有专属性，即固体的化学组成和反应体系相同，如其结构不同，则各物料之间的动力学数据是不能通用的。

对于固体反应物（母体）转化成固体生成物（子体）的反应，由于母体的宏观结构因素（颗粒大小、形貌和孔隙直径及其分布等）具有遗传特性，即母体的结构因素将被子体所继承，换句话

说，固体的反应性也具有遗传性。

因此，合理选择固体原料，不仅要考虑反应过程本身对其反应性的要求，还要注意兼顾后续加工过程对产物的质量指标。因为即使同一种固体化合物当其使用场合不同则对其反应性的要求也会有很大的差别。

(3) 固体物料的多样性。在气固反应工程中所加工的固体物料不仅种类繁多而且物性各异。既有采自天然矿藏的，又有由人工制备的；有的颗粒近于球形和其他形状的几何体，而更普遍的是形状不规则的；颗粒大的可到厘米级，而小的可由几十微米到几微米或更小；有的颗粒致密而坚硬，有的疏松而易脆；有的粉末流动性良好，有的则因具有粘性而易于团聚致使流动异常不良；也有是含游离水的滤饼。

固体物料的这些性质不仅对其输送、送料和反应器中的流动特性具有决定性的影响，而且也影响反应体系动力学行为，从而在很大程度上决定着反应器的型式和辅助设备，并增加了反应器设计的难度。

(4) 固体高转化率。对于具有放热效应的固体高转化率的反应体系，就转化率讲，使用固相返混严重的反应器通常是不适宜的，而是希望采用逆流接触设备。但是，通常返混设备的传热效率却比逆流设备要大得多。在一个反应设备中，同时兼备传热和逆流两方面良好性能的目前尚不多见，还有待今后进一步研究开发。因而在设计反应器时，至少应选择一种以上具有不同传热和流动特性的反应器加以研究比较，在全面权衡利弊之后，方有可能作出合理的判断。

如果气固反应体系是可逆放热的，因为存在最佳温度问题，此时，沿逆流反应器轴向建立温度和转化率梯度是十分必要的，不然难以在高产率下获得高转化率的合格产品。对于使用贵重的或严重污染环境的气体反应剂的气固反应，要求把反应计量系数控制在接近化学计量条件下进行，同时又要满足固相高转化率的指标。这样势必要求对反应器中气固流动行为和温度分布能实现