

颗粒多相反应

李洪钟 李静海 郭慕孙

(化工冶金研究所)

【摘要】 颗粒多相反应是物质转化、能源利用和环境保护过程中的核心问题。本文详细地介绍了颗粒多相反应的研究内容,国内外研究状况及发展趋势,并对如何发挥我院已有的优势,进一步搞好该领域的研究提出了具体建议。

一、本学科的意义及研究内容

气、固、液三种物质之间的化学反应称多相反应。其中尤以固体颗粒的化学反应量大、面广,称为“颗粒多相反应”。颗粒多相反应研究颗粒多相反应器中颗粒与流体之间动量、能量和质量的传递以及化学反应的规律,这是物质转化、能源利用和环境保护过程中的核心问题。众所周知,包括石油化工、煤炭化工、核能化工、三大合成(塑料、橡胶、纤维)在内的化学工业和能源工业,以及包括生物医药、电子材料、光学材料、记录材料在内的新兴材料产业,在国民经济中占有相当大的比重,以美国为例,化学工业的生产增值占全部生产增值的 21.7%。然而无论是传统的化学工业、能源工业,还是新兴的高技术材料产业,就其生产过程实质而言,大多属颗粒多相反应。可以说,颗粒多相反应是与化学工业、能源工业以及新兴材料产业密切相关的一门基础学科,而颗粒多相反应器则是化学工业、能源工业及新兴材料产业生产过程的中心。

长期以来,我国化学工业远远落后于世界各发达国家。目前,工业部门的大型企业主要是由引进装置配置组成。十几年来已引进大型合成氨装置 13 套,30 万吨乙烯装置 5 套,10 万吨及 8 万吨乙烯装置 4 套,聚合物生产装置 80 套,由自建装置生产的各种产品的自给率极低,乙烯仅为 5%,合成树脂仅为 6%,聚合物也只有 15%。

就大多数产品而言,我国现有技术有能力在实验室中制备成小规模合格产品,但真正转化为工业生产产品的实例却不多见。生产规模一旦扩大,将普遍出现产品质量下降,原材料和能耗增大以及环境污染等问题,主要原因是缺乏对多相反应器中的颗粒与流体之间的动量、能量和质量传递以及化学反应规律的深入了解。对引进技术的过多依赖,给国民经济带来了沉重负担。仅以乙烯装置为例,全国引进 9 套装置耗资达 70 亿美元。可见,颗粒多相反应的研究不仅具有重要的科学意义,而且具有重要的经济价值,对国民经济发展及社会进步将起重要的促进作用,应当引起我们的足够重视,给以重点扶植,大力发展。

颗粒多相反应的研究可归纳为三个方面:单颗粒的化学反应动力学;颗粒群与流体的流动和相互传递规律;反应器整体的性能。加快化学反应,提高反应转化率和选择性,实现均匀而稳定的反应器操作,是颗粒多相反应研究所追求的目标。

为了加快化学反应的速度,往往需加速颗粒与流体之间的传递过程,即单个颗粒内外的物质传递和热量交换。单颗粒分“坚粒”和“松粒”两种,“坚粒”指无孔的固体粒子,在气固反应

中,气流中的气相反应物扩散到固相的表面,往往再通过吸附然后与固相反应,反应的固相产物一般包裹于颗粒外部,但也能逐渐剥落;反应的气相产物,通过解吸脱离固相表面,然后再扩散至气相。气固之间的化学反应,必然受到热力学规律的约束,固相反应产物又按其不同形态进而影响反应的过程。实际的固体颗粒往往具有内孔隙,这种颗粒称为“松粒”。气体需在孔隙内扩散,其速率受到孔隙所占体积分数及其大小和弯曲率的支配。气体通过颗粒外部气膜扩散又取决于颗粒的外部几何因素,包括颗粒的粒度、形状,以及集合状态——单个颗粒、固定床层、流态化或气流悬浮等。反应一般又会导致气固界面物理形态的变化,如颗粒间的烧结、晶须的长出等,这种变化极难预测。为了解问题,一般假设“松粒”为更小的“坚粒”的集合体,“坚粒”之间具有空隙,根据气体在孔隙中的扩散,各“坚粒”具有不同的化学反应历程。这样,对“松粒”的反应,可通过其组成“坚粒”的反应的叠加以及孔隙中的扩散,而进行数学模拟。于是,可将“坚粒”的资料提升至“松粒”,将这种反应着的单颗粒为基础的“三传一反”(传质、传热、传动、化学反应)研究,称之为“单粒反应工程”。

在颗粒多相反应系统中,不但颗粒的粒度不一,且颗粒群又处于复杂的流动中,其周围的气体也具有其特殊的流型,且气固相互影响,这样,对反应器内的浓度分布和热量传递也会产生相应的影响。为此,首先要研究颗粒群与流体介质间的传递与流动规律,力求取得相间均匀而高效的接触,避免短路与返混,达到最佳的反应转化率和选择性。这一课题称为“多相反应器中的多相流动”。

颗粒多相反应的研究最终要落实到多相反应器的开发。只有对上述“坚粒”、“松粒”和颗粒群传递过程、化学反应以及有关流动特征有了全面的了解,方能合理地改造和革新现有的颗粒多相反应器,或创造合理的颗粒多相反应器。随着多种多相反应器的出现(如快速流态化催化裂化装置、循环流态化燃煤锅炉、径向移动床反应器、三相流态化反应器、滴流床三相反应器等),这些反应器的数学模拟、最优化操作以及放大已成为引人注目的研究课题。这一课题称为“颗粒多相反应器的优化与模拟”。

二、国内外研究状况

随着化学、能源和材料等工业的发展,传统的研究化学反应机理和动力学方法已越来越不能满足要求。要想真实的反应机理就必须在反应条件下连续观察反应着的颗粒或催化剂表面微观结构的动态变化。国外近年来发展了动态扫描电镜术(Dynamic Scanning Electron Microscopy),利用扫描电镜独特的高分辨率和高放大倍数的特点,对高温材料的氧化、矿物的高温还原、煤的燃烧等方面进行观察。如美国俄亥俄州立大学从1980年开始用动态扫描电镜观察纯铜、镍和铁的氧化过程;芬兰赫尔辛基技术大学从1979年开始用动态扫描电镜研究 CuO_2 的氢还原。日本 R&D(研究与发展)实验室1985年开始用动态扫描电镜研究铁矿的烧结过程;瑞典、西德和英国也相继开展了类似的研究。中科院的化工冶金所正在与科学仪器厂合作研制一套高温动态扫描电镜装置,建立通气高温加热反应台,准备首先观察铁矿在还原反应中新生相的结构变化。

通常的反应动力学研究装置,如热天平等,将一定量的颗粒置于样品篮内,或者将单颗粒支撑或悬挂在小型反应器内。由于颗粒间的相互接触和器壁或支撑物的干扰,难以获得真实的

反应动力学数据。随着航天事业的发展,声悬浮技术得到了人们的重视。美国加利福尼亚技术学院喷气推进实验室(JPL)和美国耶鲁大学机械工程系自1978年以来采用声悬浮技术研究失重状态下液滴的形态,测定过冷状态下液滴的表面张力、液滴干燥与分离、涂层以及制造高纯度金属。日本IHI研究所于1983年也开始采用声悬浮技术高温熔融金属做为航天实验的一部分。欧洲共同体联合研究中心于1987年也开始了与日本类似的研究。中科院化冶所的多相反应实验室采用声学技术,使单一颗粒在超声场作用下实现了无接触的悬浮,并应用于反应动力学的研究中。该装置不仅能悬浮重度较高的颗粒,且通过腔场设计实现了径向定位,采用了锁向技术使颗粒能自动维持稳定悬浮态,不受温度、气氛以及颗粒自身变化的影响。

传统的颗粒多相反应研究,一般把颗粒简化为球体予以近似处理,实践中球状颗粒是罕见的;不规则的颗粒形状,对传递及反应速度有不同的影响。为此,近年来国内外逐渐重视颗粒形态学的研究,采用数学工具,特别是基于付里叶级数的表征方法来描述颗粒的形态。如美国依阿华大学,西弗吉尼亚大学1987年开始采用付里叶方法描述颗粒形状,1980年日本北海道大学也相继采用付里叶方法来表征颗粒形态;同年,加拿大Laurentian大学,开始用分数维的方法来描述颗粒形状。作为用以处理和描述颗粒形态和形貌的图象分析,结合计算机技术,在国内外已被广泛应用,研制成了具有不同功能的图象分析仪。但是对反应过程中颗粒形态的动态变化及其对反应速度影响的研究,在国外尚未见报道。中科院化工冶金所多相反应实验室和颗粒学实验室开发了一种基于单一参数的颗粒形态表征方法,并将分数维方法与单粒反应工程相结合,建立了不规则颗粒反应动力学的数学模型,还开发了一套能自动采集和处理图象的显微摄相系统,能记录并处理颗粒形态的动态变化过程。

颗粒多相反应器中的多相流动问题,是颗粒多相反应研究中内容广、难度大的一个关键问题。研究的目的是加速多相反应器中相间的传递过程,达到高效接触和连续稳定操作。以反应器中颗粒的运动形态分类,多相反应器可分为固定床反应器,移动床反应器和流态化床反应器三大类。流态化床反应器由于其具有床内温度均一、易于实现连续流动操作等特点,近半个世纪来发展迅速。然而大量实验数据表明,流态化床中的传递系数远低于单颗粒和固定床——在低流速操作下,往往可低1至2个数量级。一个极为重要的原因是在习用的气固流态化方式中,气泡的存在大大降低了固体颗粒与流体的接触。对于传统的鼓泡式流态化床中的这一问题,长期未受到重视,许多学者却沉醉于研究“气泡”现象和鼓泡床的数学模拟,而很少花精力去研究怎样改造鼓泡流化床的这一基本弱点。我国有若干学者从这一基本分析出发,避开了鼓泡流态化,近30年来致力于不鼓泡的流态化研究,提倡稀相流态化、浅床流态化,特别是在最近10多年中大力研究和推广快速流态化。这些不鼓泡流态化的共同特点是遏制气泡的生长,实现“无气泡气固接触”,从而提高了流态化床中相间传递的速率。“无气泡气固接触”这一概念,以及由此概念出发而产生的稀相流态化、浅床流态化。快速流态化技术等越来越受到国内外科技界的重视。近年来,中、美、日、加、法等国竞相组织研讨快速流态化技术的国际会议,从文献报道也可明显看出,鼓泡型流态化的研究在迅速下降,而无气泡气固接触的研究已逐步上升。我国的“无气泡气固接触”的科研成果曾获1989年中科院自然科学一等奖和1989年国家自然科学二等奖。

由于颗粒流体多相流系统内不均匀性的存在,流动结构极其复杂,目前多数研究限于对表观现象的观察和描述,缺少机理性的认识和对过程的定量分析。表现出多相流的基础研究远

落后于多相流反应器的应用。近年来对多相流反应器(诸如快速床、三相流化床、脉动床、滴流床等)的开发使多相流动的测试技术也由整体行为的测量深入到局部和瞬时行为的测量(例如利用光导纤维、激光全息、计算机在线数据采集与图象分析等技术以测量多相流中的空隙度分布、颗粒和流体的局部瞬时速度以及拍摄多相流的微观结构等),企图获得更深的机理性的认识。但总的效果是量的积累远超过质的突破。通过了解过程机理来有预见性地开发新的反应器,尚需经过长期不懈的努力。新型反应器的开发常常依赖于探索性的改进和偶然的发现。

对多相流理论,尤其是流态化理论的研究方面,我国学者在 60 年代初提出了“散式流态化”的理论,该理论指明了一种完全均匀的流态化体系的特征,并说明了这种理想散式流态化体系中各参数间的关系。它犹如理想气体理论的应用一样,成为分析许多颗粒多相流动工程问题的有用工具,如对化工冶金中的逐级流态化浸取与洗涤,颗粒的粒度分级,锥形流态化床等工艺提供了设计方法和启示了改进方向,受到国内外学术界的高度评价。近年来,在快速流态化理论研究领域又取得了一些可喜的进展,其中以“多尺度作用能量最小模型”最具有代表性。该模型与传统理论不同,通过多尺度分析和能量最小原理两个途径研究颗粒流体两相流系统,解决了一些用传统方法无法解决的问题。多尺度分析方法将不均匀两相流系统简化为几个散式系统的叠加,从而开拓了“散式流态化理论”在实际系统中应用的途径;能量最小原理补充了不均匀两相流研究中久被忽略但却对系统状态起重要作用的约束条件——稳态性条件。在此基础上,对系统进行动量、质量守恒分析,实现了对不均匀两相流系统状态的定量描述。应用该模型,可研究颗粒流体两相流的状态;定义流型过渡并统一关联聚式和散式流态化;揭示不均匀性机理,为开发新型反应器提供依据;解决诸如最小鼓泡、饱和夹带等疑难问题。根据该模型原理,已开发了流场均匀无壁效应、高浓度无返混等新型反应器。模型的进一步完善、推广和应用的工作仍在继续,有希望形成一个以该模型为核心的两相流理论体系。

总之,科学技术的进步,对颗粒多相反应这一学科不断提出了新的要求,然而传统的研究方法和理论又难以找到解决这些问题的途径,颗粒多相反应正面临着一场根本性的变革。

三、发展趋势

1. 研究深度由宏观向微观、由整体平均向局部瞬时发展。仅对宏观现象的研究,如表观气、固速度、平均浓度、表观反应速度,表观停留时间等已不能满足目前技术对科学的要求。由于多相流的复杂结构,整体平均量的研究并不能从根本上揭示过程的机理和描述过程的变化规律,因此研究局部和瞬时的结构参数及其变化规律已逐步引起人们的重视,比如局部瞬时的速度、浓度和扩散系数的测量,多相流微观动态图象的记录和分析,颗粒反应过程中表面形态的微观动态变化的考察等。

2. 研究目标由现象描述向过程机理转移。人们已不满足于表观现象的描述,研究目标逐渐转向对过程机理的认识,试图藉此来有预见性地开发新的反应器。

3. 研究内容由单一向多样化过渡。随着科学技术的发展,传统的多相反应器已不能满足某些特殊过程的要求。生物工程、材料科学、微电子和环境保护等方面一些新技术的兴起,促进了三相流态化、非牛顿流体多相流以及超细粉流态化的发展。

4. 研究方法由传统理论向多学科交叉开拓。传统理论无法解决多相流动及反应中的一些

复杂问题。近年来,统计理论、分数维理论、最优化方法、能量最小原理、摩擦学、流变学、表面物理与化学等都被应用到多相流动及反应的研究之中。

5. 研究手段逐步高技术化。比如计算机技术、光纤技术、激光、超声、电子等新技术的应用,为深入了解多相流反应器内部规律提供了新的手段。

四、发挥我院优势促进学科的进一步发展

我院在颗粒多相反应研究方面曾领先提出一些带有方向性的概念,如“散式流态化”、“无气泡气固接触”等。从事基础性研究的青年科学家在中科院的相对集中,多相反应开放实验室的成立,对于今后方向性新概念的产生提供了有利条件。我院多学科的结构以及 30 多年来在颗粒多相反应方面的积累,形成了以下优势:

1. 多种学科的结合。综合利用流体力学、流变学、摩擦学、表面物理与化学等理论,研究颗粒物性,如粒度、密度、表面特性、形状等,与其流动特性之间的关系,以图实现气固流态化的散式化,发展无气泡气固接触的工艺。

2. 已有积累的延伸。应用多尺度分析方法和能量最小原理,从物理、操作参数、边界条件三个方面,对流体颗粒系统局部动力学和整体动力学进行全方位研究,发展新的多相流理论。

3. 实验技术的创新。突破传统方法,应用静电、超声悬浮技术、高温动态扫描电镜等手段,跟踪颗粒在反应过程中的微观结构变化;利用近代高技术,开发新型测量仪器,实现微观、局部、瞬时反应与流动参数的测量;应用分数维概念,定量描述非规则形状颗粒的反应动力学。

4. 定量分析和数学模拟。开发伴有传质传热和化学反应的多相流模型,应用计算机技术,综合上述 1.2.3 项研究,建立颗粒多相反应模拟系统和数据库,为反应器的最优化设计和模拟放大提供依据。

发挥上述各项优势,将可望形成有特色的颗粒多相反应理论体系,推动学科的发展和多相反应器的更新与变革。