

高温悬浮态气固反应试验台的开发与应用

张薇 简森夫 周松林 胡道和

(南京化工学院材料科学与工程系, 南京, 210009)

摘要 开发的高温、悬浮态气固反应试验台,是目前国内较先进的气固反应动力学试验装置,它能够比较接近生产实际状况地对各种粉体物料进行悬浮态气固反应动力学研究,所得规律可用来定量地指导工业反应器的设计和操作。

关键词 悬浮 气固反应 反应动力学

中图分类号 TQ170.1

许多粉体物料的高温热处理过程,如硅酸盐工业中水泥生料和磷石膏粉料的分解及煤粉的燃烧,冶金工业中矿石的焙烧,金属氧化物的还原,核工业中铀、钍、钷等各种化合物的生成、转化过程,都属于悬浮态气固反应的范畴。由于在悬浮态气固反应器中,既有粉体物料的流动、传热、传质等物理过程存在,也有气固和固固之间的反应等化学过程发生,加之固体粉料本身的分散、凝并等随工艺过程的不同是多种多样的,固体粉料的这些结构特征必然会影 响反应体系的宏观反应动力学特征。所以悬浮态气固反应与气液、液液反应相比,更为复杂。

悬浮态气固反应器的设计和操作,应以工业反应动力学作为理论依据,主要是指固体物料的反应速度、即包括传递过程在内的宏观综合反应速度与温度、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。以往的气固反应动力学试验装置,大多是静态的(如热天平、差热等),物料均处于堆积状态,或半静态的(如单颗粒悬挂或把物料铺在网板上悬挂在气流中),其试验结果和生产中常见的粉体(粒径 $<200\mu\text{m}$)悬浮在气流中所进行反应有很大差距。七十年代以后 B. Vosteen^[1], A. Müller^[2], D. Kupper^[3]等先后开发了一些动态反应装置,进行了分解动力学的研究,得到了一些有价值的结论。然而,这些研究工作在研究方法和测试手段上还不够完善,其结果的应用受到一定的限制。因在绝大多数场合,人们采用热模试验来进行不同物料的反应特性测定,因此不同反应器和不同的要求往往需要不同的热模装置。为此我们开发研制了粉体物料高温、悬浮态气固反应试验台,它不仅能保持高温,而且可以保持粉体物料稳定地悬浮,在成分一定的气体中进行悬浮态气固反应,并且可以适时检测出反应的进程,进行真正 的悬浮态气固反应动力学试验,因而其结果与反应器的形式无关,只与物料本身的特性有关,可减少或免去热模试验,直接用来定量地指导工业反应器的设计。

1 高温悬浮态气固反应试验台简介

收稿日期:1994-03-03

我们研制的粉体物料的高温、悬浮态气固反应试验台流程如图1,试验所用的气体经配气混合后进入预热器,被加热到所需的高温,粉体物料由反应器的顶部间歇式加入,稳定地悬浮在热气流中进行反应,与反应器出口相接的多组分气体分析仪可对反应进行在线检测,其结果输送到计算机进行数据处理。在特制的反应器内,物料可以充分的进行气固反应,其它影响可以忽略,因此试验的结果与反应器无关。反应器内设置多支热电偶以检测、控制反应器的温度,从而保证反应器内温度的均匀性。

在物料气固反应过程中,气体组份发生变化,可通过气体分析仪对反应进行在线检测,但检测仪所测得的气体组份变化还不是反应器中物料的真实变化。因为,反应器容积大,而且反应区到气体检测探头还有一定长度的管道和附属装置,所以气体检测的结果不是实际反应的纯滞后,而是被该反应器、流程和气体检测系统特有的组合滞后歪曲了的信号。我们仔细地研究了本系统的动态特性,用计算机对测量数据进行了动态补偿,获得了较为可靠的瞬时反应曲线。

此试验台操作稳定,功能性强,气体分析系统自行研制,独具特色,整个测试系统综合误差小于4%。

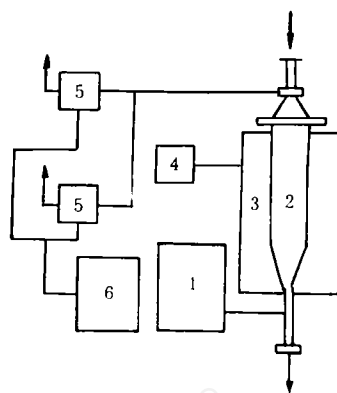


图1 试验装置流程图

2 粉体物料反应动力学研究

在此粉体物料高温、悬浮态气固反应试验台上,我们分别进行了水泥生料分解动力学和含硫铜精矿氧化焙烧动力学的研究,其结果如下。

1 气源 2 反应器 3 加热器 4 温度控制
器 5 气体分析器 6 数据处理系统

Fig. 1 Flow chart of the test apparatus

2.1 水泥生料分解动力学的研究

CaCO_3 是水泥生料中的主要成分, CaCO_3 的分解是水泥煅烧过程中重要的气固反应。其分解吸热量要占水泥生产热耗的一半以上。随着窑外分解技术的兴起, CaCO_3 分解动力学的研究成为水泥生产工业所关注的重要问题。为了深入探讨水泥生料的分解动力学规律,合理地进行其反应器——分解炉的设计和制造,许多学者曾做了大量的研究工作,由于条件所限,与生产工况相比尚有差距。为此,我们选用几家水泥生产厂的原料,在试验台上模拟分解炉实际工况进行了反应动力学试验研究,得到了一些新的结论。

2.1.1 关于 CaCO_3 分解反应机理

目前,被普遍接受的是 A. Müller、B. Vosteen 等人^[4~5]的界面化学反应控制机理。用我们的试验结果,以 $\ln(-\ln(1-\psi))$ 对 $t/t_{0.5}$ 作图,线性关系很好,斜率 $m=1\sim 3$,根据 T. B. Tang^[6] 的理论可以判定,细颗粒在该试验条件下的分解反应受晶核形成与生长控制。而从我们的分解曲线上看(图2),其中 OA 段为诱导期段,晶核开始形成,反应速度很慢。AB 段为加速期段,这段时期内,晶核在固体表面和内部已广泛形成,并且各晶核均以一定的速度增长,反应速度随时间而加快。BC 为衰落期段,反应速度随转化率的提高而逐渐变小。接近反应完全时,反应速度趋于 0,这一时期固体内部新相已广泛形成,各新相晶核在生长过程中相遇,而且相

互侵并,因而结晶速度减小,反应速度减慢。

2.1.2 关于悬浮下 CaCO₃ 的分解反应终态

分解炉内,水泥生料在悬浮态反应条件下,其反应速率与反应温度、环境中 CO₂ 分压、物料组成等有关,其分解反应可用 Avrami-Erofeev 方程描述

$$[-\ln(1-\psi)]^{1/n} = Kt$$

在悬浮态下,水泥生料经快速分解后很快达到反应终态,这一反应终态不同于热力学的反应终态,此时的分解反应仍在进行,只不过反应速率非常小。反应终态与温度、压力有关(图 3、图 4),对应温度下的 CO₂ 分压为平衡分压。从不同温度下物料分解率与时间的关系曲线可以看出:随着温度的升高,反应由快速反应到反应终态的过渡时间也缩短,即反应速率由加速段很快地过渡到了反应终态。温度越高,过渡的转折点越来越明显,且转

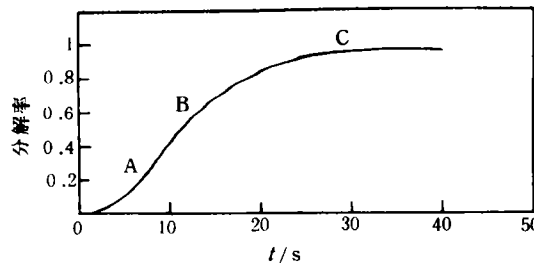


图 2 反应曲线图

Fig. 2 The reaction curve

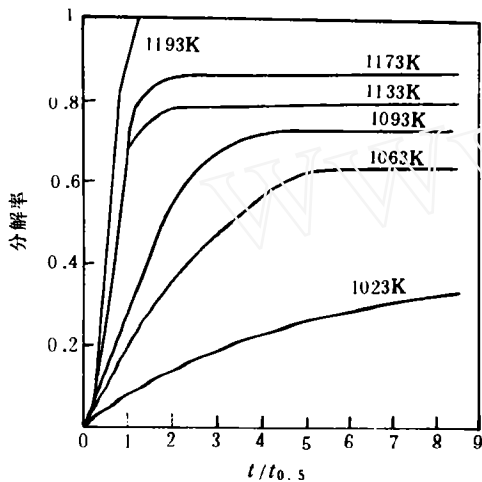


图 3 不同温度下的分解曲线

Fig. 3 The percentage of decomposition with temperatures

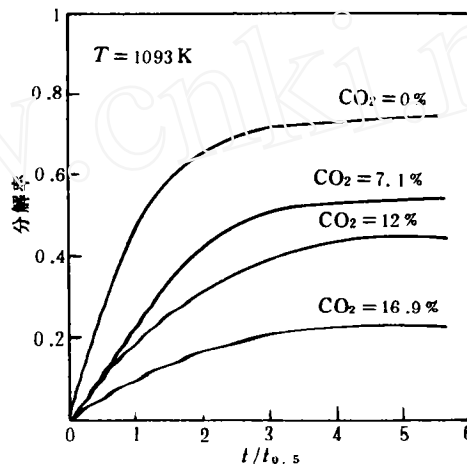


图 4 不同 CO₂ 浓度下的分解曲线

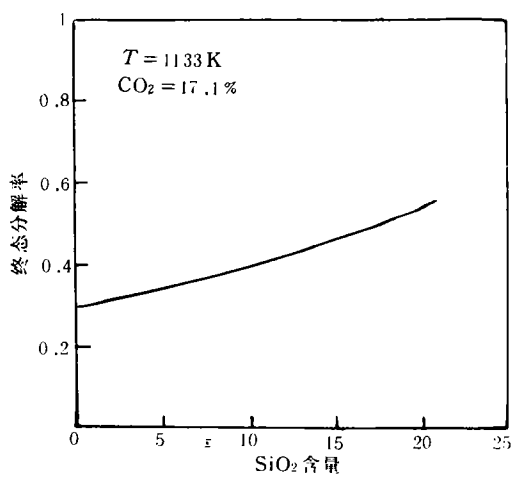
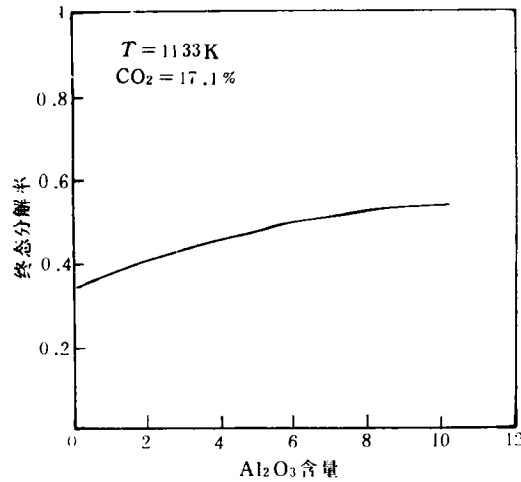
Fig. 4 The percentage of decomposition with CO₂ concentration

折点出现的时间越早。其终态分解率与 CO₂ 分压的关系为:

$$\psi = A_1(A_2 - P_{CO_2})\exp(-B/T)$$

物料种类不同,反应速率和反应终态不同。加入 SiO₂ 和 Al₂O₃,其反应速率和终态分解率可以有不同程度的提高,当 T = 1043 K, P_{CO₂} = 17.1 % 时,不同 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量与终态分解率的关系见图 5、图 6。

从以上分析可以看出:提高温度,降低 CO₂ 分压,可显著提高水泥生料的分解反应速度和反应终态分解率,温度不变,当气氛中 CO₂ 分压没有达到平衡分压时,降低气氛中 CO₂ 分压,对提高 CaCO₃ 的分解速度和终态分解率具有显著效果。此外,我们的实验表明,组分相同,产地不同的物料,其分解表现很不相同,必须对每一种物料进行分解动力学研究,并根

图5 终态分解率随 SiO₂ 含量的变化Fig. 5 End percentage of decomposition with SiO₂ content图6 终态分解率随 Al₂O₃ 含量的变化Fig. 6 End percentage of decomposition with Al₂O₃ content

据动力学研究的结果进行水泥生料的分解反应器——分解炉的设计和操作,如果物料的终态分解反应已达到反应终态,延长物料在分解炉内的停留时间,不会提高物料的终态分解率,如果物料在反应器内的分解率未达到终态分解率,则应延长物料在分解炉内的停留时间。

2.2 含硫铜精矿氧化焙烧动力学研究

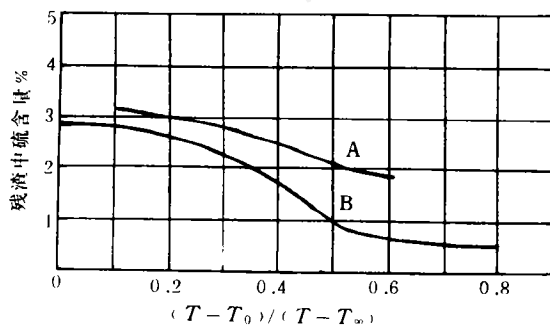


图7 残渣中硫含量和温度关系

Fig. 7 Sulphur content in the residue versus dimensionless temperature

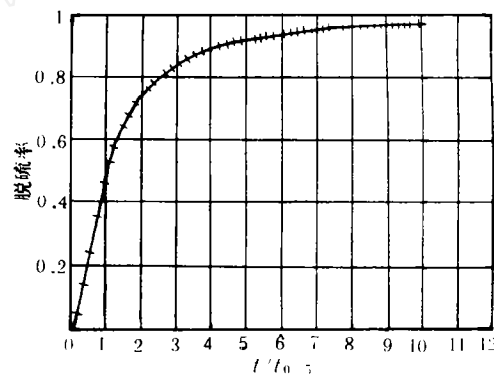


图8 反应动力学曲线

Fig. 8 Desulphidation reaction kinetics curve

铜矿石的焙烧是铜冶金生产中的重要环节。由于产地不同,各种铜矿石的化学组成和矿物结构差异很大,所以,在设计沸腾焙烧炉时,应对原料的特性进行焙烧动力学的研究,以确定最佳的焙烧温度和适宜的操作条件。我们选用某厂的原料进行了氧化焙烧动力学研究。

从脱硫率和温度的关系曲线上(图7)看:在同一温度下,B矿的残渣含硫率低于A矿,可见B矿所需的焙烧温度低于A矿,说明不同种原料其焙烧特性不同。

图8是铜精矿反应动力学曲线。从曲线上可以看出:铜精矿的氧化反应时间很短,大约

在 20 s 后就可以接近动力学的反应终态。

3 结论

以上的结果表明,我们研制的粉体物料高温、悬浮态气固反应试验台,是目前国内较先进的气固反应动力学试验装置,它能够比较接近生产实际状况,试验的结果与反应器的形式无关,只与物料本身的特性有关,所得规律可定量地指导工业反应器的设计和操作,减少或免去热模试验。

符 号 说 明

A, A_1, A_2, A_3	系数	t	时间 s
K	反应速度常数	$t_{0.5}$	1040K 时, CO_2 分压为 0 时分解率为 0.5 时所对应的时间
p_{CO_2}	CO_2 分压	$t/t_{0.5}$	无因次时间
T	反应温度 K	ψ	分解率
T_0	氧化焙烧最低反应温度 K	ψ_{end}	终态分解率
T_{∞}	氧化焙烧最高反应温度 K		

参 考 文 献

- 1 Vosteen B. Vorwärmung und vollkommene kalzination von zementrohmehl in einem schwebegassystem. Zement-Kalk-Gips 1974, 9: 433~450
- 2 Müller A, Dahm B, Stark J. Zur kinetik der kalziumcarbonatzersezung. Silikatechnik, 1977, 23(1): 433~450
- 3 Detlev Kupper. Entsäuerungsverhalten von zement rohstoffgemischen. [dissertation]; Deutsche Universitätsbibliothek Clausthal, 1984
- 4 Edmond P Hyatt, Ivan B Cutter, Milton E. Wadsworth. Calcium carbonate decomposition in carbon dioxide atmosphere. Journal of the American Ceramic Society, 1958, 4(2): 70
- 5 Kainer H, Specht E. Die poren diffusions, reaktions- und wärmeleitkoeffizienten verschiedener kalksteine und ihr einfluss auf die zersetzungszeit. Zement-Kalk-Gips, 1986, 5: 259~268
- 6 葛庆仁著. 气固反应动力学. 北京:原子能出版社, 1991. 192~295

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF A TEST APPARATUS FOR HIGH TEMPERATURE SUSPENSION GAS-SOLID REACTION

Zhang Wei Jian Miao fu Zhou Shonglin Hu Daohe

(Department of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Chemical Technology,
Nanjing, China, 210009)

Abstract: A test apparatus of high temperature suspension gas-solid reaction developed by the authors is the most advanced test apparatus for kinetic study of gas-solid reaction in China. The reaction kinetics research for various powder materials can be carried out approaching to the practical conditions. The results of the test can be used quantitatively to guide the design and operation of the industrial reactors.

Key words: suspension, gas-solid reaction, reaction kinetics.