

研究简报

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180020

鼓泡床中基于气泡结构的多相反应模型

刘岑凡^{1,2}, 张楠², 王维²

(¹中国特种设备检测研究院质检总局特种设备安全与节能重点实验室, 北京 100029; ²中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 气固鼓泡床是一个流动、传热/传质和反应多尺度时空耦合的复杂系统。其中介尺度流动结构(如气泡)对于气固相间传递起着关键性的作用。为了准确描述气固流态化系统中的“三传一反”行为, 需要在合理物理简化的基础上建立介尺度模型。提出了基于气泡结构的多流体反应模型, 考虑了介尺度非均匀结构对于鼓泡床内气固相间反应的影响; 定义了基于气泡的反应非均匀因子修正双流体(TFM)传质反应模型, 从而使模型更加易用。通过鼓泡床内的臭氧催化分解反应模拟, 对模型进行了初步验证, 模拟结果与文献结果相符。

关键词: 多相流; 介尺度; EMMS; 流化床; 臭氧分解

中图分类号: TQ 032.4

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 05—2057—06

Multiphase reaction model based on bubble structures in bubbling bed

LIU Cenfan^{1,2}, ZHANG Nan², WANG Wei²

(¹Special Equipment Safety and Energy Conservation Key Laboratory of AQSIQ, China Special Equipment Inspection and Research Institute, Beijing 100029, China; ²State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Gas-solid bubbling beds embrace complexity coupled by flow, heat/mass transfer and reactions over a wide range of spatial-temporal scales, which meso-scale flow structure, *e.g.*, bubble, plays a critical role on gas-solid transfer. It is necessary to build meso-scale model on the basis of reasonable physical simplification of real processes, for accurate interpretation of heat/mass/momentum transfer and reaction in gas-solid flow systems. A multi-fluid reaction model from bubble structures was proposed with a consideration of effects of non-uniform meso-scale structure on gas-solid reaction in bubbling bed. Further, the mass transfer and reaction model in the two fluid model (TFM) was modified by a defined heterogeneity reaction index, which made the model easier to use. Model was validated through simulation of ozone catalytic decomposition in bubbling bed, showing good agreement with literature data.

Key words: multiphase flow; meso-scale; EMMS; fluidized-bed; ozone decomposition

引 言

鼓泡床反应器是气固流态化系统中的典型应用之一^[1-2]。气固流化系统中, 随着气速的增加, 会

呈现鼓泡床、湍动床和快速床等不同的流化状态^[1-2]。从鼓泡床到稀相输送, 所有流动状态下都会存在复杂的介尺度结构, 如鼓泡床中的气泡与循环流化床中的团聚物等^[3]。在鼓泡流化床中气泡是其典型且

2018-01-08 收到初稿, 2018-01-22 收到修改稿。

联系人及第一作者: 刘岑凡 (1987—), 男, 博士, 工程师。

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目 (2016QK196); 国家重点研发计划项目 (2016YFC0801906)。

Received date: 2018-01-08.

Corresponding author: LIU Cenfan, liucenfan288@163.com

Foundation item: supported by the Science and Technology Program of AQSIQ (2016QK196) and the National Key Research and Development Program of China (2016YFC0801906).

直观的特征,众多研究者通过实验和模拟研究发现,气泡分布、大小、形态及运动规律会影响气固反应,传热特性等^[3-7],但对如何定量描述气泡结构及其动态变化过程对传质和反应的影响尚缺乏深入研究。

大量的研究工作已经表明,介尺度结构对反应器内“三传一反”造成重要影响,因此它是研究气固流态化反应器的关键^[8-14]。为了准确地描述气固流态化系统,必须引入合适的介尺度模型。能量最小多尺度模型(EMMS)作为一种介尺度模型已经得到了广泛的应用和验证。EMMS模型最早建立于循环流化床研究之上^[15-16],而团聚物通常被认为是循环流化床内的介尺度特征,因此之前的EMMS介尺度结构及其对曳力、传质的影响研究,大都建立在团聚物的基础上^[9,11,16-21]。

气泡是鼓泡床内典型的介尺度特征,Shi等^[22]提出了基于气泡的EMMS/bubbling模型。Hong等^[23]则通过建立基于流动结构的多流体模型将基于团聚物和气泡两种不同结构描述下的EMMS模型进行了统一。在鼓泡床流动的CFD模拟中,基于气泡的EMMS模型对于A类颗粒的曳力修正较明显,鼓泡床的流动预测结果也有较大改善;对B类颗粒的模拟,与均匀曳力相比并没有明显的变化,它们都可以较好地预测床层膨胀和固相体积分数在径向的分布,差别较小^[22-23]。类似情况也发生在B类颗粒的鼓泡床气固催化反应模拟中。董卫刚^[24]对以B类颗粒为催化剂的鼓泡床中的臭氧催化分解进行了模拟,在没有考虑非均匀流动结构对相间传质影响的情况下,得到了与实验相符的结果。受此启发本文尝试建立基于气泡结构的反应模型。

综上所述,可以预见对A类颗粒的鼓泡流化床

而言,亚网格流动结构将对传质、反应有较大影响,而这类研究尚未见报道。Liu等^[25]建立了基于流动结构的多流体反应模型,参考基于团聚物的EMMS流动结构中的传质和反应过程提出了反应非均匀因子。本研究则基于气泡的EMMS流动结构,建立传质反应模型并求解基于气泡结构的反应非均匀因子。并通过A类颗粒催化的鼓泡床臭氧分解反应模拟,对模型进行验证。

1 基于气泡的反应非均匀因子

基于流动结构的多流体反应模型见文献^[25],相比基于团聚物的EMMS流动结构微元中的传质和反应过程,基于气泡的EMMS流动结构中的连续相为密相(乳化相),而离散相变为气泡相。如图1所示的气固非均相催化反应过程可以分为7个步骤,浓密的乳化相用下角标c表示,而稀疏气泡相用下角标f表示。

① 气泡相中的气相反应组分 j 从气相主体扩散到稀相颗粒表面和密相聚团表面;

② 气相反应组分 j 从浓相聚团表面扩散到密相颗粒表面;

③ 气相反应组分 j 在稀密相颗粒的多孔介质内渗透扩散,并到达吸附和反应发生的催化剂活性表面;

④ 气相组分 j 在两相的颗粒内部吸附;

⑤ 两相内部发生颗粒的表面反应,反应物组分 j 转换为产物 p ;

⑥ 产物 p 从稀密相内的颗粒内部解吸;

⑦ 产物 p 从颗粒内表面顺序反向扩散到稀密相的气相主体。

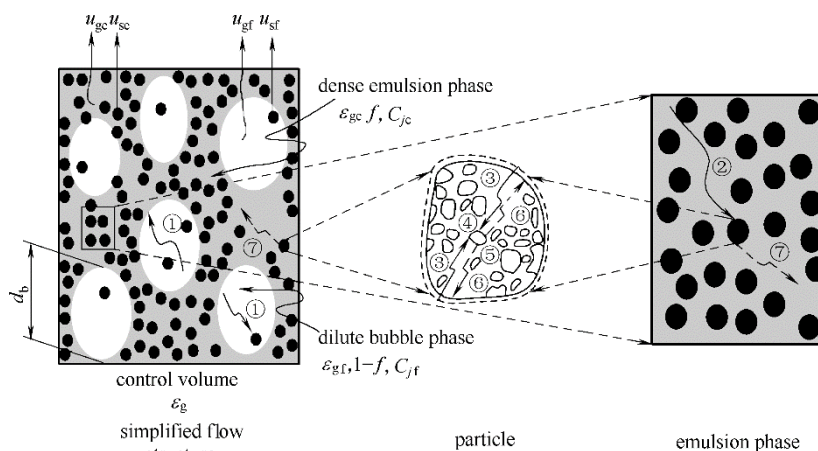


图1 基于气泡的EMMS流动结构中传质和反应过程

Fig. 1 Sequential processes of reaction and mass transfer in bubble-based EMMS flow structure

气固流化床系统处于平衡态时,可以分别建立稀密相和介观相中传质和反应的平衡关系

$$k_{df} \frac{6(1-f)\varepsilon_{sf}}{d_p} (C_{jf} - C_{jf}^0) = k_r (1-f)\varepsilon_{sf} C_{jf}^0 \quad (1)$$

$$k_{dc} \frac{6f\varepsilon_{sc}}{d_p} (C_{jc} - C_{jc}^0) = k_r f\varepsilon_{sc} C_{jc}^0 \quad (2)$$

$$k_{di} \frac{6f}{d_b} \varepsilon_{gc} (C_{jf} - C_{jc}) + k_{di} \frac{6f}{d_b} \varepsilon_{sc} (C_{jf} - C_{jc}^0) = k_r f\varepsilon_{sc} C_{jc}^0 \quad (3)$$

同时稀密相内的气相组分浓度与控制体内气相组分浓度还存在守恒关系

$$C_j = [f\varepsilon_{gc} C_{jc} + (1-f)\varepsilon_{gf} C_{jf}] / \varepsilon_g \quad (4)$$

则结合传质系数的本构方程求解上述四个方程,可以得到以气泡为介尺度特征时亚网格组分浓度 C_{jc} 、 C_{jf} 、 C_{jc}^0 、 C_{jf}^0 和控制体内的平均组分浓度 C_j 之间的关系。进而定义反应的非均匀因子用于鼓泡床中的气固反应模拟。

$$H_r = \frac{r}{r_0} = \frac{k_r (1-f)\varepsilon_{sf} C_{jf}^0 + k_r f\varepsilon_{sc} C_{jc}^0}{k_r \varepsilon_s C_j^0} \quad (5)$$

2 模拟设置

臭氧催化分解反应在传统的鼓泡床、湍动床和循环床^[26-31]中经常作为研究流化床内反应特性的典型实验。相比其他的实验方法,此类实验直接包含气固反应,能为研究流化床内部的反应特性,改进流化床设计提供更直接的信息^[26-27]。同时其反应物浓度低、反应引起的密度和温度变化可被忽略、反应中臭氧浓度可快速测量、催化反应前后化学反应速率变化小等特性也决定了其较适合研究气固相间的传质和反应,因此本研究选取此反应验证模型的可行性。

对 Sun^[29]的鼓泡床臭氧分解实验进行了模拟,催化剂为 A 类颗粒。实验装置如图 2 所示。流化床内径为 0.1 m,总高为 2.6 m;顶部扩大段的内径为 0.15 m,高度为 0.5 m;扩大段与底部通过一个圆锥连接,且其壁面斜度足够大,不会引起颗粒堆积。颗粒密度为 1586 kg·m⁻³,粒径为 60 μm。床内颗粒的总质量为 5 kg,初始时紧密堆积在床底部,高度为 0.774 m。模拟中表观气速为 0.5 m·s⁻¹,由于臭氧在气体中的含量很低,假设反应不影响温度和流动,而且臭氧具有和空气同样的物性。气固物性和操作条件参见表 1^[29]。根据式(1)~式(5)计算出的反应非均匀因子见图 3。

模拟在 CFD 商业软件 ANSYS FLUENT 中进行,采用 TFM 耦合 KTGF 模型描述气固两相流动。为

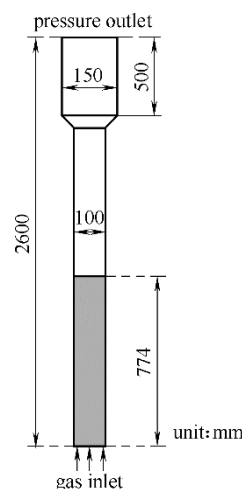


图 2 实验装置

Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus

表 1 气固物性和操作条件

Table 1 Material properties and operating conditions

Parameter	Value
particle diameter d_p /m	6.0×10^{-5}
particle density ρ_p /(kg·m ⁻³)	1586
gas density ρ_g /(kg·m ⁻³)	1.225
gas viscosity μ_g /(Pa·s)	1.8×10^{-5}
minimum fluidization voidage ε_g	0.4
superficial gas velocity U_g /(m·s ⁻¹)	0.5
bed diameter/m	0.1
bed height/m	2.6
solids inventories/kg	5
static bed height/m	0.774
reaction rate constant, k_r /s ⁻¹	4.49

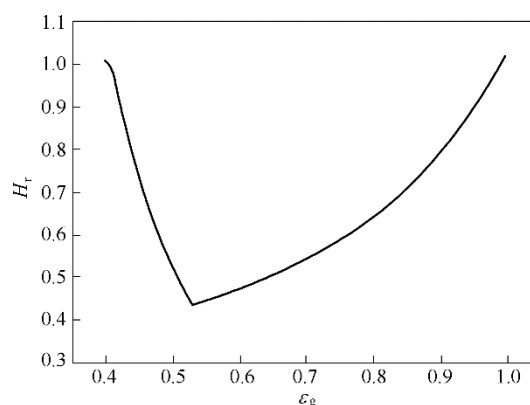


图 3 鼓泡床的反应非均匀因子 H_r 随空隙率的变化趋势

Fig.3 Variation of heterogeneity index H_r against voidage in bubbling bed

对比基于气泡的非均匀曳力和传质模型及均匀模型,根据曳力和传质模型的不同,将模拟分为三类: A 类为考虑非均匀流动结构对曳力和传质的影响; B

类为仅考虑非均匀流动结构对于曳力的影响；C 类为基于均匀流动的曳力和传质模型。网格采用 ANSYS ICEM 软件进行划分，全部为六面体网格，总共约 180000 个网格。模拟过程先进行流动的计算，待流动稳定后耦合反应。

3 结果与讨论

图 4 展示了反应器内不同曳力模型预测的轴向空隙率分布。由于臭氧含量非常低，反应并不会影响流动，因此 type A 和 type B 的流动结果并无差异，在图中仅显示了 type B 的预测结果。可以看到 type B 预测的轴向空隙率分布与实验相吻合，而 type C 高估了曳力，导致空隙率比实验值高。这与人前报道^[22-23]的结论一致。

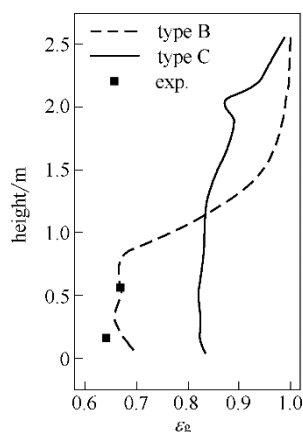


图 4 不同曳力模型预测的轴向空隙率与实验结果的对比
Fig. 4 Axial voidage profiles calculated with different drag models and their comparison with experimental data

图 5 为不同模型下无量纲臭氧浓度在出口处随时间的变化与轴向分布。根据出口处无量纲臭氧浓

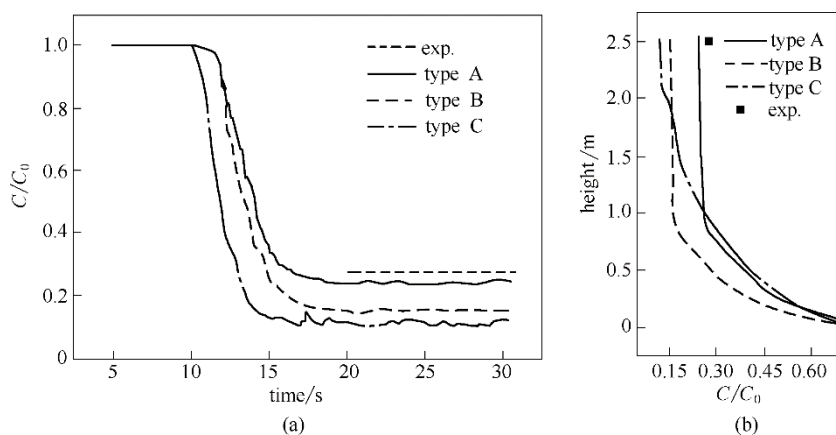


图 5 不同模型预测的无量纲臭氧浓度在出口处随时间的变化和轴向分布

Fig. 5 Variations of dimensionless ozone concentration against time at exit and its axial profiles calculated with different models

度结果，可见考虑了非均匀结构对于流动和反应影响的 type A 预测的结果要显著优于 type B 和 type C，但仍比实验值低，这说明 type A 的反应速率仍然高于实际的反应速率。根据轴向分布结果，type A 和 type B 随高度变化的规律基本相同，但在有催化剂的反应段，type B 预测的轴向浓度梯度更大。综上，由于考虑非均匀流动结构对于曳力和反应的影响，使得 type A 的预测结果有较大的改进。说明对于 A 类颗粒体系的鼓泡床多相催化反应需要考虑介尺度流动结构对于反应的影响。

由此绝热、反应级数为 1 的颗粒催化反应的模拟结果可知，对于 A 类颗粒鼓泡流化床内的催化反应模拟需要考虑介尺度结构（气泡）对于“三传一反”的影响。但不可忽略此模拟由于反应级数低、绝热和反应前后流动结构不变等因素，使得模型求解大为简化。对于真实工业体系的多级催化反应复杂体系的模拟求解目前还存在较大的挑战，需对介尺度结构本身（如气泡的团聚和破碎机理）及如何准确描述其对于复杂多级反应的影响进行更加深入的实验和理论研究。

4 结 论

本研究对气固鼓泡床中多尺度催化反应过程进行了分析，建立了基于气泡的多相流反应模型。引入局部反应和传质平衡条件得到反应的非均匀因子，使模型更加易用，并将其应用在臭氧催化分解反应的模拟中进行验证。考虑了介尺度结构对于流动及传质、反应的影响后，所得的催化剂浓度及臭氧浓度分布与传统模型相比有显著改进，与实验结果较为吻合。可见介尺度流动结构是影响 A 类

颗粒鼓泡床传质、反应的关键因素之一, 而其对气固鼓泡床内多级和复杂催化反应的影响有必要进一步研究。

符 号 说 明

- C —— 浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 C_0 —— 进口处的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 d_b —— 气泡直径, m
 f —— 密相体积分数
 H_r —— 反应非均匀因子
 k_d —— 传质系数, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 k_r —— 一级非均相反应系数, s^{-1}
 r —— 摩尔反应速率, $\text{mol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{s})^{-1}$
 u —— 真实速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 ε_g —— 空隙率
 ε_{gc} —— 密相空隙率
 ε_{gf} —— 稀相空隙率

References

- [1] 郭慕孙, 李洪钟. 流态化手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
KWAUK M, LI H Z. Handbook of Fluidization [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] 金涌, 祝京旭, 俞芷青. 流态化工程原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
JIN Y, ZHU J X, YU Z Q. Fluidization Engineering Principles [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001.
- [3] VERMA V, PADDING J T, DEEN N G. Effect of bed size on hydrodynamics in 3D gas-solid fluidized beds[J]. AICHE Journal, 2015, **61**(5): 1492-1506.
- [4] EVGENDIS S P, KARAPANTSIOS T D. Effects of bubble size on void fraction fluctuations in dispersed bubble flows[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2015, **75**: 163-173.
- [5] 吴迎亚, 彭丽, 高金森, 等. 基于 EMMS 模型的气固鼓泡床的模拟及气泡特性的分析[J]. 化工学报, 2016, **67**(8): 3259-3267.
WU Y Y, PENG L, GAO J S, *et al.* Numerical simulation of gas-solid bubbling bed and bubble characteristics based on EMMS drag model[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(8): 3259-3267.
- [6] LU Y, HUANG J, ZHENG P. Flow structure and bubble dynamics in supercritical water fluidized bed and gas fluidized bed: a comparative study[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2015, **73**: 130-141.
- [7] ASEGEHEGN T W, SCHERIBER M, KRAUTZ H. J. Investigation of bubble behavior in fluidized beds with and without immersed horizontal tubes using a digital image analysis technique[J]. Powder Technology, 2011, **210**(3): 248-260.
- [8] LI J H, KWAUK M. Exploring complex systems in chemical engineering—the multi-scale methodology[J]. Chemical Engineering Science, 2003, **58**(3): 521-535.
- [9] WANG W, LI J H. Simulation of gas-solid two-phase flow by a multi-scale CFD approach—extension of the EMMS model to the sub-grid level[J]. Chemical Engineering Science, 2007, **62**(1/2): 208-231.
- [10] DONG W G, WANG W, LI J H. A multiscale mass transfer model for gas-solid riser flows (II): Sub-grid simulation of ozone decomposition[J]. Chemical Engineering Science, 2008, **63**(10): 2811-2823.
- [11] DONG W G, WANG W, LI J H. A multiscale mass transfer model for gas-solid riser flows (I): Sub-grid model and simple tests[J]. Chemical Engineering Science, 2008, **63**(10): 2798-2810.
- [12] LI J H, GE W, WANG W, *et al.* From Multiscale Modeling to Mesoscale[M]. Berlin: Springer, 2013.
- [13] AGRAWAL K, LOEZOS P N, SYAMLAL M, *et al.* The role of meso-scale structures in rapid gas-solid flows[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2001, **445**: 151-185.
- [14] IGCI Y, ANDREWS A T, SUNDARESAN S, *et al.* Filtered two-fluid models for fluidized gas-particle suspensions[J]. AICHE Journal, 2008, **54**(6): 1431-1448.
- [15] LI J H, KWAUK M. Particle-Fluid Two-Phase Flow—the Energy-Minimization Multi-Scale Method[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994.
- [16] YANG N, WANG W, GE W, *et al.* Simulation of heterogeneous structure in a circulating fluidized-bed riser by combining the two-fluid model with the EMMS approach[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, **43**(18): 5548-5561.
- [17] LU B N, WANG W, LI J H. Searching for a mesh-independent sub-grid model for CFD simulation of gas-solid riser flows[J]. Chemical Engineering Science, 2009, **64**(15): 3437-3447.
- [18] HOU B L, LI H Z, ZHU Q S. Relationship between flow structure and mass transfer in fast fluidized bed[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **163**(1/2): 108-118.
- [19] HONG K, WANG W, ZHOU Q, *et al.* An EMMS-based multi-fluid model (EFM) for heterogeneous gas-solid riser flows(I): Formulation of structure-dependent conservation equations[J]. Chemical Engineering Science, 2012, **75**: 376-389.
- [20] WANG J, GE W, LI J H. Eulerian simulation of heterogeneous gas-solid flows in CFB risers: EMMS-based sub-grid scale model with a revised cluster description[J]. Chemical Engineering Science, 2008, **63**(6): 1553-1571.
- [21] 王维, 洪坤, 鲁波娜, 等. 流态化模拟: 基于介尺度结构的多尺度 CFD[J]. 化工学报, 2013, **64**(1): 95-106.
WANG W, HONG K, LU B N, *et al.* Fluidized bed simulation: structure-dependent multiscale CFD[J]. CIESC Journal, 2013, **64**(1): 95-106.
- [22] SHI Z S, WANG W, LI J H. A bubble-based EMMS model for gas-solid bubbling fluidization[J]. Chemical Engineering Science, 2011, **66**(22): 5541-5555.
- [23] HONG K, SHI Z S, WANG W, *et al.* A structure-dependent multi-fluid model (SFM) for heterogeneous gas-solid flow[J]. Chemical Engineering Science, 2013, **99**: 191-202.
- [24] 董卫刚. 循环流化床多尺度传质模型和 CFD 模拟[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2008.
DONG W G. A multiscale mass transfer model and CFD simulation for circulating fluidized beds[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, CAS, 2008.
- [25] LIU C, WANG W, ZHANG N, *et al.* Structure-dependent multi-fluid model for mass transfer and reactions in gas-solid fluidized beds[J]. Chemical Engineering Science, 2015, **122**: 114-129.
- [26] JIANG P, BI H, JEAN R H, *et al.* Baffle effects on performance of

- catalytic circulating fluidized bed reactor[J]. *AIChE Journal*, 1991, **37**(9): 1392-1400.
- [27] FRYE C, LAKE W, ECKSTROM H. Gas-solid contacting with ozone decomposition reaction[J]. *AIChE Journal*, 1958, **4**(4): 403-408.
- [28] FRYER C, POTTER O E. Experimental investigation of models for fluidized bed catalytic reactors[J]. *AIChE Journal*, 1976, **22**(1): 38-47.
- [29] SUN G. Influence of particle size distribution and the performance of fluidized bed reactors[D]. Canada: The University of British Columbia, 1991.
- [30] OUYANG S, LIN J, POTTER O E. Ozone decomposition in a 0.254 m diameter circulating fluidized bed reactor[J]. *Powder Technology*, 1993, **74**(1): 73-78.
- [31] LI D, RAY A K, RAY M B, *et al.* Rotational asymmetry of reactant concentration and its evolution in a circulating fluidized bed riser[J]. *Particuology*, 2012, **10**(5): 573-581.