

研究论文

双组分固体颗粒在连续操作的三相床
反应器中的轴向浓度分布林 诚¹ 林春深² 张济宇^{1,2}¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;² 福州大学化学工程技术研究所, 福建 福州 350002)

摘 要 在一内径为 4.2 cm、高为 150 cm 的连续操作的三相床反应器中对双组分固体颗粒的轴向浓度分布进行了实验研究。实验用的固体混合物物料一组为粒径不同的联二脲颗粒, 另一组为润湿性不同的联二脲与发泡剂 ADC 颗粒的混合物。为描述不同特性的颗粒浓度在床内的轴向分布, 提出了修正的沉降分散模型。模型计算值能很好地拟合实验数据。

关键词 三相流化床 连续操作 二元组分 固体颗粒轴向浓度分布 沉降分散模型

中图分类号 TQ 021

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2003) 11-1524-06

AXIAL CONCENTRATION DISTRIBUTION OF BINARY SOLIDS MIXTURES IN THREE-PHASE REACTORS WITH CONTINUOUS OPERATION

LIN Cheng¹, LIN Chunshen² and ZHANG Jiyu^{1,2}¹ Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China;² Institute of Chemical Engineering and Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350002, Fujian, China)

Abstract Experiments were made on axial concentration distribution of binary solids mixtures in a three-phase fluidized bed of 4.2 cm I. D. and 150 cm height under continuous operation mode. Biurea particles with different diameters and a mixture of biurea and blowing agent ADC with different wettability were used in the experiments. One-dimensional sedimentation-dispersion model was modified by taking into consideration of the effects of both particle size and wettability on particle settling velocity to describe the axial concentration distribution of each solids component. Agreement between experimental and model predicted data is satisfactory.

Keywords three-phase fluidized bed, continuous operation, binary solids mixture, axial concentration distribution of solid particles, sedimentation-dispersion model

引 言

发泡剂 ADC (偶氮二甲酰胺) 是一种重要的应用广泛的发泡剂。作者曾在三相流化床间歇反应器中对固体反应物联二脲颗粒与产物发泡剂 ADC 颗粒浓度的轴向分布进行了研究, 结果表明, 在间

歇操作的三相床反应器中反应物联二脲颗粒的固含率随床高增加而减少, 而产物发泡剂 ADC 颗粒的固含率却随床高增加而增加^[1]。产生这一结果的原因主要归结于它们与水的可润湿性能不同所导致的能否与上升气泡形成黏附体系。

由于发泡剂 ADC 连续化生产的技术关键是在

2003-02-17 收到初稿, 2003-06-27 收到修改稿。

联系人及第一作者: 林诚, 男, 50 岁, 硕士, 教授, 现在福州大学化工系工作。

基金项目: 福建省教育厅资助项目 (No. JB99040)。

Received date: 2003-02-17.

Corresponding author: Prof. LIN Cheng. E-mail: clin@fzu.edu.cn

Foundation item: supported by the Education Department of Fujian Province (No. JB99040).

连续操作的气液固多相反应器中进行, 因此, 组成润湿性不同的反应物联二脲颗粒与产物发泡剂 ADC 颗粒的体系在连续操作状态下的固体轴向浓度分布值得进一步研究, 因为这将直接影响产物纯度和过程转化率。为此, 本文考察了反应物联二脲颗粒与产物发泡剂 ADC 颗粒在连续操作反应器中的混合与离析行为, 并采用沉降-分散模型对该双组分系统在连续操作状态下的固体浓度轴向分布进行描述。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。实验流化床反应器内径为 4.2 cm, 高为 150 cm。气体分布器由玻璃烧结板构成, 距分布板上方 7 cm、32.5 cm、49 cm、63 cm、87 cm 不同高度处开有 5 个取样口。床层上部为扩大段, 并设置了浆液回流旁管, 以保证浆液的连续操作。气路系统由空气压缩机、气体缓冲罐、转子流量计组成; 浆液系统由贮料槽、蠕动泵以及浆液回流管道组成。

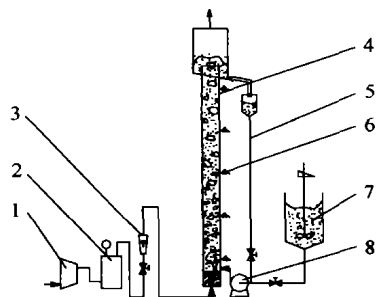


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1—air compressor; 2—damping tank; 3—rotameter;
4—fluidized bed; 5—recycle conduit; 6—sample ports;
7—slurry reservoir; 8—peristaltic pump

1.2 实验条件

实验固体物料为联二脲 (密度为 $1610 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 粒度分别为 $451 \mu\text{m}$ 、 $305 \mu\text{m}$ 、 $237 \mu\text{m}$) 和发泡剂 ADC (密度为 $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 粒度为 $45 \mu\text{m}$); 实验用气体为空气, 流速范围在 $2 \sim 6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间; 浆液相由自来水与固体物料构成, 其流速范围为 $0.5 \sim 2.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.3 实验测定

在实验时, 先开启空气压缩机, 空气流经缓冲罐, 再由调节阀调节至需要的流量, 经过转子流量计计量后, 经反应器底部的分布板进入床内; 另一

方面, 固体物料与自来水按一定比例配成浆液置于供料槽中, 用搅拌器搅拌浆液以防止固体物料沉积, 浆液经蠕动泵由反应器下段输入床内, 与气体并流向上流动, 浆液从床层顶部溢出, 经回流管直接回流至蠕动泵入口完成浆液循环过程, 使反应器处于稳定连续操作。浆液流量用量筒秒表法多次测量, 取其平均值。待床层操作稳定后, 用床层膨胀法测定床层平均气含率; 固体轴向浓度依次由上至下从取样口用量筒取出一定量的浆液, 经过滤、干燥、筛分、称量后求得各取样口处的固体颗粒浓度。为减少实验误差, 每一取样口均取样 3 次, 然后求其平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 两种粒径不同的联二脲体系的轴向浓度分布

由于在实际生产过程中固体反应物联二脲颗粒粒径具有宽筛分分布特性, 这必然造成联二脲在三相床内形成分级现象。为此, 有必要将其筛分成窄筛分分布, 以便于研究其在床内的混合与离析状态, 从而可获得整个筛分在床内的浓度分布状态。图 2~图 4 给出了典型的两种粒径的联二脲混合物 (组成各为 50%) 固体浓度随床高的变化图。由图可见, 不同粒径的联二脲颗粒在双组分体系中的轴向浓度分布与单组分体系的轴向浓度分布相似, 均随床高增加而降低, 但粒径小的颗粒在床内的浓度分布变化较粒径大的颗粒浓度分布显得平缓。

由图还可以看出浆液流速对二元体系颗粒轴向

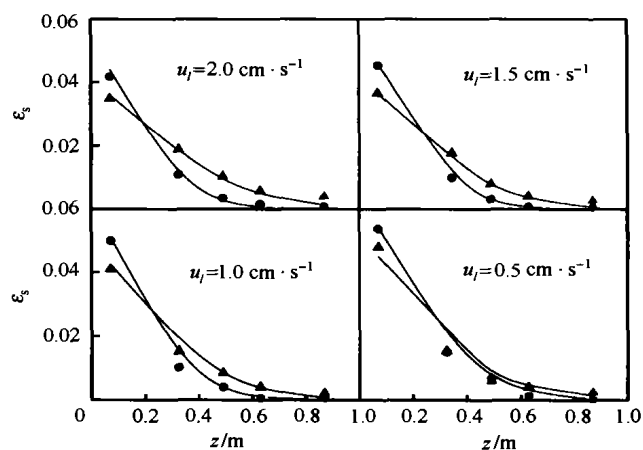


Fig. 2 Experimental and calculated results of axial profiles of solid biurea with two different size

($u_g = 2.27 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

● $451 \mu\text{m}$; ▲ $305 \mu\text{m}$; — calculated

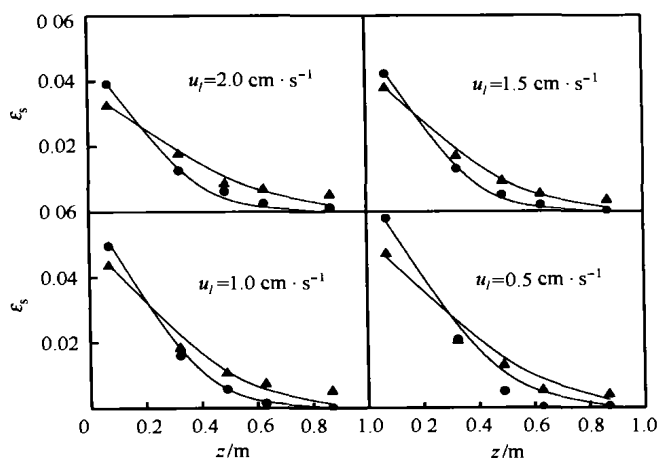


Fig. 3 Experimental and calculated results of axial profiles of solid biurea with two different size

$$(u_g = 2.92 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

● 451 μm ; ▲ 305 μm ; — calculated

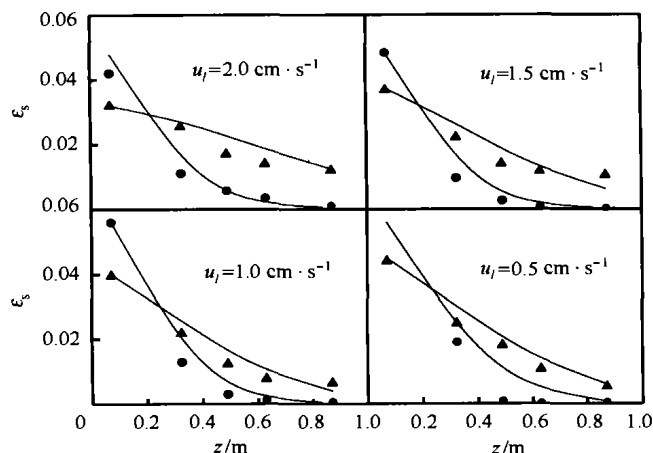


Fig. 4 Experimental and calculated results of axial profiles of solid biurea with two different size

$$(u_g = 2.27 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

● 451 μm ; ▲ 237 μm ; — calculated

浓度分布的影响, 在实验的浆液流速范围内, 随着浆液流速的提高, 固体颗粒轴向浓度分布变化趋平. 这与 Murray 和 Fan^[2] 的实验结果相一致.

2.2 联二脲与发泡剂 ADC 体系的轴向浓度分布

图 5 和图 6 给出了联二脲与发泡剂 ADC 各 50%组成的二元体系在连续操作时的固体轴向浓度分布情况. 由图可以清楚地看到, 在此二元体系中联二脲的轴向浓度分布曲线基本遵循指数分布形式, 而发泡剂 ADC 的轴向浓度分布曲线与间歇操作时明显不同, 即在连续操作时发泡剂 ADC 轴向

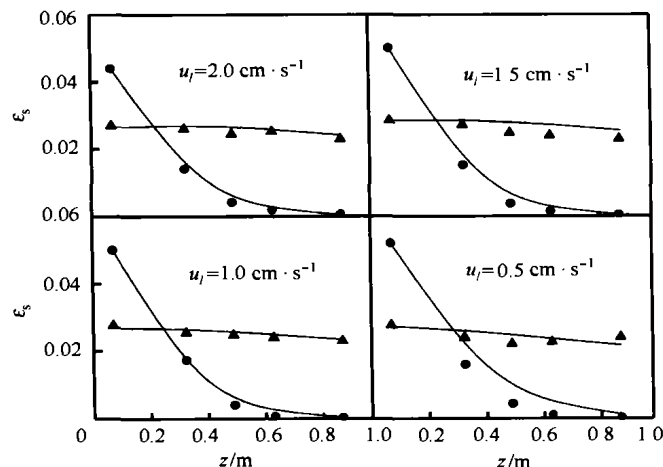


Fig. 5 Experimental and calculated results of axial profiles of solid biurea and blowing agent ADC

$$(u_g = 2.27 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

● biurea 451 μm ; ▲ ADC 45 μm ; — calculated

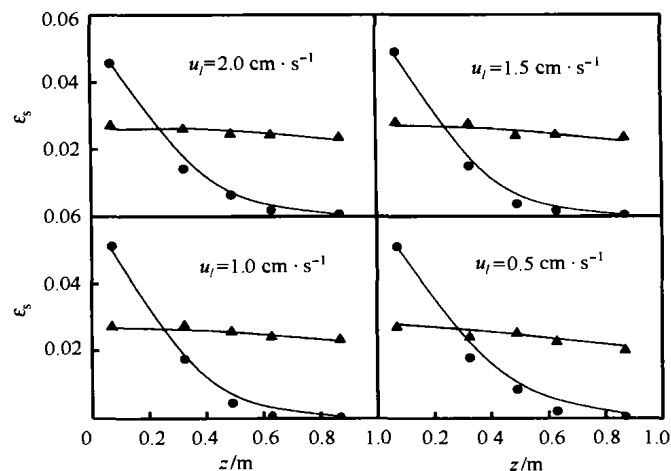


Fig. 6 Experimental and calculated results of axial profiles of solid biurea particles and blowing agent ADC

$$(u_g = 2.95 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

● biurea 451 μm ; ▲ ADC 45 μm ; — calculated

浓度不像间歇操作时随床层高度增加而提高, 形成床层上部固体浓度高而床层下部浓度反而低的分布, 而是形成上下浓度几乎相同的分布. 其原因可能是在连续操作时气泡对发泡剂 ADC 的黏附作用所产生的“浮选”作用由于连续过程其影响相对较不明显, 发泡剂 ADC 不再在床层上部形成累积, 并且由于发泡剂 ADC 的粒度较小, 只有 45 μm , 在较小的液体速度条件下就进入输送状态, 从而使得床内浓度较为均一. 也就是说, 发泡剂 ADC 几乎不存在轴向浓度分布.

3 数学模型建立

3.1 多组分固体颗粒混合与离析研究现状

在气液固流化床中存在两种或两种以上粒度不同或/和密度不同的固体颗粒时, 就形成了多组分颗粒体系. 而当它们处于流化状态时, 将会产生两种完全相反的流动行为——颗粒的混合与离析. 混合是由于气泡尾涡的夹带与抛掷作用、颗粒的漂移运动及随机运动等因素导致的结果, 混合使得不同粒度及密度的颗粒在床层内分布趋于均匀; 极端状态为最大混合, 这将导致不同粒度或密度的颗粒在床内取得一致分布. 而离析则主要是由颗粒的不同沉降速度引起的, 它将导致不同粒度或密度的颗粒在床层内分层. 颗粒在床内的混合与离析状态将影响过程的总体反应程度、产品纯度等.

对于多组分固体颗粒在气液固流化床中混合与离析现象的分析, 研究者主要采用沉降-分散模型来描述各固体组分在床内的轴向浓度分布状态^[3]. Fan 等人^[4]使用两组不同粒径的玻璃珠混合物在内径为 102 mm、高为 1.07 m 的气液固流化床中定量地研究了颗粒在床中的混合与离析行为. 张小平等^[5]也用沉降-分散模型描述在含有两种不同粒度的蔗糖晶体的三相流态化结晶过程中混合与离析特性. 在气液固流化床中多组分固体颗粒的混合与离析的研究中, Matsumoto 等人^[6~11]在不同内径和高度的流化床中用 3 种不同粒径的玻璃珠颗粒对二元组分与三元组分混合物分别在固体颗粒间歇操作与连续操作模式下的混合与离析行为进行了大量的实验及模型化研究工作. 基于混合长概念以及对固体颗粒的沉降速度表达式适当修正, 他们成功地将沉降分散模型应用于气液固流化床中二元组分或三元组分固体颗粒混合物在固体颗粒间歇操作与连续操作模式下的混合与离析的描述, 而且经修正后的模型预测值能很好地与实验数据相吻合.

上述作者实验用的固体颗粒都为相同的物质, 只是粒度大小不同而已. 未见文献对物性不同的固体颗粒如本研究涉及的固体颗粒润湿性不同的多组分体系的轴向浓度分布的研究, 因此有必要开展在连续化生产条件下轴向浓度分布的研究.

3.2 基本模型

在连续操作模式下, 双组分固体颗粒轴向浓度分布仍采用“沉降-分散”模型来描述, 即

$$E_{si} \frac{d^2 \epsilon_{si}}{dz^2} - u_{si} \frac{d\epsilon_{si}}{dz} = 0 \quad (i=1,2) \quad (1)$$

由式 (1) 可知, 若模型参数 E_{si} 和 u_{si} 的表达式已知, 将式 (1) 进行数值求解就能得到固体颗粒轴向浓度分布.

3.2.1 固体颗粒轴向分散系数 与文献 [1] 的假定相同, 对于黏附与非黏附体系, 当固体的颗粒小于 $465 \mu\text{m}$ 时, 均可认为固体颗粒的轴向分散系数等于液体的轴向分散系数, 即

$$E_{si} = E_l \quad (2)$$

Matsumoto 等人^[12]根据能量守恒理论并结合混合长概念导出了液体轴向分散系数的表达式

$$E_l = k \left\{ \left[1 - \frac{\epsilon_g u_l}{(1-\epsilon_g) u_g} \right] (g D_T^3 \epsilon_g) \right\}^{\frac{1}{2}} / (1-\epsilon_g) \quad (3)$$

式中 k 为参数, 它的数值可通过实验数据拟合获得.

3.2.2 固体颗粒的真实速度 与文献 [1] 不同的是, 在连续操作状态下, 固体颗粒的真实速度需考虑浆液流动速度的影响. 此时, 对于非黏附体系, u_{si} 可表示为

$$u_{si} = \frac{u_i}{1-\epsilon_s-\epsilon_g} - u_{ti} \quad (i=1,2) \quad (4)$$

Matsumoto 等人^[8]指出, 对于三相体系中多组分固体颗粒系统的相对滑移速度与颗粒的沉降速度及固含率的关系不同于单组分系统, 还需考虑多组分颗粒间的相互影响, 即需对单组分体系计算的滑移速度进行组分影响的修正.

$$u_{ti} = u_{sti} (1-\phi_{si}-\phi_{sj})^{n_i-1} (1-\phi_{sj})^{n_j-n_i} \quad (i,j=1,2 \text{ 或 } 2,1) \quad (5)$$

由于

$$\phi_{si} = \frac{\epsilon_{si}}{\epsilon_l + \epsilon_{si} + \epsilon_{sj}} \quad (6)$$

$$\epsilon_s = \epsilon_{si} + \epsilon_{sj} \quad (7)$$

所以, 式 (5) 可写成

$$u_{ti} = u_{sti} \left(\frac{1-\epsilon_g-\epsilon_s}{1-\epsilon_g} \right)^{n_i-1} \left(\frac{1-\epsilon_g-\epsilon_{si}}{1-\epsilon_g} \right)^{n_j-n_i} \quad (8)$$

式中 n 为 R-Z 方程指数. Matsumoto 等人^[12]针对三相床体系对 R-Z 方程计算两相床的 n 的计算式进行修正, 并根据实验结果给出了三相床的 n 的计算式.

作者对黏附体系在间歇操作时的 u_s 用下式表示

$$u_s = [u_{st} - f(u_g)] \left(\frac{1-\epsilon_s-\epsilon_g}{1-\epsilon_g} \right)^{n-1} \quad (9)$$

式中 $f(u_g)$ 为影响黏附体系中单颗粒沉降速度的诸因素归结为气速影响的函数. 但在连续体系中, 正如前面的实验结果所示, 发泡剂 ADC 并不

在床层上方形成累积,表明气泡的黏附作用的影响不再明显,根据式(9)计算的结果不满足实验现象.为此,定义一个系数函数 f 对发泡剂 ADC 在三相床中的沉降速度进行修正,则有

$$u_{tA} = f u_{stA} \left(\frac{1 - \epsilon_g - \epsilon_s}{1 - \epsilon_g} \right)^{n_A - 1} \left(\frac{1 - \epsilon_g - \epsilon_{sA}}{1 - \epsilon_g} \right)^{n_i - n_A} \quad (10)$$

3.3 参数拟合

3.3.1 参数 k 的确定 将式(3)与式(8)代入式(1),利用 MatLab 软件中求解常微分方程组及优化算法拟合非黏附体系(空气-水-联二脲)的不同实验条件下双组分体系的 ϵ_{si} 分布实验数据可分别得到相应的一组 k 值,然后再将 k 与实验条件回归,得出如下关联式

$$k = 0.3 \left[1 + 0.07 \left(\frac{\epsilon_g}{u_i} \right)^{0.9} \right] \exp(6\epsilon_s) / (1 - \epsilon_s)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

相关系数为 0.87. 将所得的 k 代入式(3)后,与式(8)一并代入式(1),用 Runge-Kutta 法求解,可获得模型计算值,用实线表示于图 2~图 4 中.由图可见,模型计算值与实验数据能较好地吻合.

3.3.2 f 的确定 由前面的论述可知,在连续操作状态下的黏附体系中的表观沉降速度不能再简单地以间歇操作时采用的将非黏附体系中的沉降速度用气速影响减值修正方式来经验地给出,而需同时考虑浆液流速的影响.因此,根据假定,先将由非黏附体系实验结果所得出的 k 代入式(2)求出轴向分散系数 E_l 及 E_s ,然后将其应用于空气-水-发泡剂 ADC 体系,联立求解常微分方程组,再与不同实验条件下的双组分体系(黏附与非黏附体系)所得的 ϵ_{si} 与 ϵ_{sA} 数据进行拟合,用优化方法确定出黏附体系的 u_s ,最后将其与操作参数拟合,可得沉降速度的系数函数为

$$f = 2.265 + 2350 \frac{u_i^{1.56}}{1 - \epsilon_g} \quad (12)$$

其相关系数达 0.991. 由图 5 和图 6 可以看出,实线表示的模型计算值与实验获得的固体轴向浓度分布吻合的程度较好.

4 结 论

(1) 实验测定了两粒度不同的联二脲体系和联二脲与发泡剂 ADC 混合物体系在气液固连续流化床反应器中的固体浓度轴向分布.对固体颗粒可润湿性好的非黏附体系(水-空气-联二脲),固含率随床高的增加而减少,随浆液流速与气速增加浓度分布趋平;但对于固体颗粒可润湿性差的黏附体系

(水-空气-发泡剂 ADC),其浓度分布在床内上下几乎相同,在本实验操作参数范围内操作参数的影响不明显,其行为不同于间歇操作过程.

(2) 基于沉降-分散模型及 Matsumoto 等人给出的计算颗粒在多组分三相体系中的沉降速度计算式,结合 MatLab 中的优化程序获得了连续操作流化床反应器中联二脲不同粒度各 50% 组成的双组分体系的模型参数 k 表达式

$$k = 0.3 \left[1 + 0.07 \left(\frac{\epsilon_g}{u_i} \right)^{0.9} \right] \exp(6\epsilon_s) / (1 - \epsilon_s)^{\frac{1}{2}}$$

在联二脲与发泡剂 ADC 各 50% 组成的二元体系中,黏附体系发泡剂 ADC 沉降速度的校正系数函数式

$$f = 2.265 + 2350 \frac{u_i^{1.56}}{1 - \epsilon_g}$$

(3) 依据上述结果计算的模型值与实验数据均能很好地吻合.

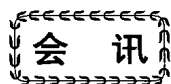
符 号 说 明

- D_T ——床层直径, m
- E_l ——液体轴向分散系数, $m^2 \cdot s^{-1}$
- E_s ——固体轴向分散系数, $m^2 \cdot s^{-1}$
- f ——发泡剂 ADC 颗粒的终端沉降速度修正系数
- g ——重力加速度, $m \cdot s^{-2}$
- k ——由式(11)定义的系数
- n ——R-Z 方程指数
- u_g ——黏附体系床层中气体线速度, $m \cdot s^{-1}$
- u_l ——液体的表观速度, $m \cdot s^{-1}$
- u_s ——固体颗粒的线速度, $m \cdot s^{-1}$
- u_{st} ——联二脲颗粒的终端沉降速度, $m \cdot s^{-1}$
- u_{sti} ——单固体颗粒在液固体系中的终端沉降速度, $m \cdot s^{-1}$
- u_{ti} ——固体颗粒的相对滑移速度, $m \cdot s^{-1}$
- z ——床层高度, m
- ϵ_g ——气相体积分数
- ϵ_l ——液相体积分数
- ϵ_s ——总固相体积分数
- ϵ_{sA} ——发泡剂 ADC 固相体积分数
- ϵ_{si} ——组分 i 固相体积分数
- ϕ_{si} ——浆液相中固相体积分数

References

- 1 Lin Cheng (林诚), Lin Chunshen (林春深), Zhang Jiyu (张济宇). Axial Concentration Distribution of Particles in Gas-Liquid-Solid Fluidized Systems under Batchwise Operation. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2001, 52 (2): 108—113

- 2 Murry P, Fan L S. Axial Solid Distribution in Slurry Bubble Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, **28**: 1697—1703
- 3 Lin Cheng (林诚), Lin Chunshen (林春深), Zhang Jiyu (张济宇). Brief Review on the Development of Models for Axial Distribution of Solid Concentration in Gas-Liquid-Solid Three-phase Fluidized Bed. *Chem. Reaction Eng. & Technology (China)* (化学反应工程与工艺), 2001, **17** (3): 253—262
- 4 Fan L S, Yamashita T, Jean R H. Solids Mixing and Segregation in a Gas-Liquid-Solid Fluidized Bed. *Chem. Eng. Sci.*, 1987, **42**: 17—25
- 5 Zhang Xiaoping (张小平), Qian Yu (钱宇), Guo Siyuan (郭祀远), Li Lin (李琳). Segregation and Mixing of Sucrose Crystals in a Three-phase Fluidized Bed. *Chem. Eng. (China)* (化学工程), 1997, **25**: 5—19
- 6 Matsumoto T, Hidaka N, Takenouchi H. Segregation of Solid Particles of Two Size in Bubble Column. *Powder Technology*, 1991, **68**: 131—136
- 7 Hidaka N, Onitani M, Mastimoto T, Morooka S. Axial Segregation of Binary Particles in Gas-Liquid-Solid Fluidized Bed. *Powder Technology*, 1995, **84**: 157—163
- 8 Matsumoto T, Hidaka N, Gushi H, Morooka S. Axial Segregation of Multicomponent Solid Particles Suspended in Bubble Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **31**: 1562—1568
- 9 Hidaka N, Onitani M, Mastimoto T, Morooka S. Inverted Segregation of Binary Particles in Gas-Liquid-Solid Fluidized Beds. *Powder Technology*, 1995, **84**: 157—163
- 10 Hidaka N, Onitani M, Mastimoto T, Morooka S. Axial Mixing and Segregation of Multicomponent Coarse Particles Fluidized by Concurrent Gas-Liquid Flow. *Chem. Eng. Sci.*, 1992, **47**: 3427—3434
- 11 Matsumoto T, Hidaka N, Takebayasi Y, Morooka S. Axial Mixing and Segregation in a Gas-Liquid-Solid Three-phase Fluidized Bed of Solid Particles of Different Sizes and Densities. *Chem. Eng. Sci.*, 1997, **52**: 3961—3970
- 12 Matsumoto T, Hidaka N, Morooka S. Axial Distribution of Solid Holdup in Bubble Column for Gas-Liquid-Solid Systems. *AIChE J.*, 1989, **35**: 1701—1709



会 讯

中国环氧树脂市场研讨会将于今年年底召开

随着我国国民经济的持续快速发展,环氧树脂这一重要的基本化工原料在电子、电器、交通以及建筑等工业领域的消费量成倍增长,国际大型环氧树脂生产商纷纷抢占中国市场。中国市场到底有多广阔?中国企业如何应对跨国公司?国外企业如何进入中国市场?如何面对中国市场现状及未来?采取怎样的市场战略去参与竞争?中国环氧树脂市场规则是怎样的?

以“中国环氧树脂市场的未来走向”为主题的中国环氧树脂市场研讨会将于2003年12月28~29日在广州召开。这些问题将是中国环氧树脂市场研讨会的主要议题。研讨会将着重探讨中国环氧树脂市场的发展情况和发展方向,以促进逐步建立一个完善的市场环境。

中国环氧树脂行业协会理事长白忻平、中国玻璃钢工业协会秘书长吕琴、中国电子材料协会副秘书长吴桐、锐意·卓越产品有限公司亚太地区经理赵中德等专家将在会上发表各自对环氧树脂行业的看法。这次研讨会是由中国环氧树脂行业协会、《国际树脂工业》杂志联合主办的。

(摘自“中国化工信息网”)