

研究论文

热变温器系统气固反应器内部的温度特性

汪 城, 张 鹏, 王如竹

(上海交通大学制冷与低温研究所, 上海 200030)

摘要: 以气固反应热变温器系统的反应器为研究对象, 通过建立数学模型, 计算了反应器内部在反应过程中的温度分布及其随时间的变化, 讨论了一些参数对于反应器内部温度分布的影响。结果表明: T_c 减小、 p_c 增大以及 f_g 减小、 ρ_b 增大, 使反应器内部温升增加、反应器对废热流体的加热功率 q 增大, 而反应器内部的温度不均匀性亦增加。

关键词: 热变温器; 热量利用效率; 加热功率; 反应速率

中图分类号: TQ 021.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 02-0310-07

Temperature profile during gas-solid reaction within
reactor for heat transformer

WANG Cheng, ZHANG Peng, WANG Ruzhu

(Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Heat transformer with gas-solid reaction could be used to upgrade waste heat. In this paper, the transient temperature profiles within the reactor for heat transformer were studied and some basic characteristics of temperature distribution were analyzed with the variation of parameters, such as T_c , p_c , f_g and ρ_b . Through analyzing the temperature distribution profile, it was concluded that with the increase of p_c and ρ_b , and decrease of T_c and f_g , the temperature rise within the reactor and the heating power for waste heat fluid increased, while the temperature distribution became more non-uniform.

Key words: heat transformer; heating efficiency; heating power; reacting rate

引 言

随着世界能源消费量的急剧增加和地球环境的日益恶化, 人们对环境保护和能源有效利用的认识有了进一步的提高, 从而推进了一系列新技术的开发^[1]。例如在生产过程中, 很多低品位热源不能得到有效利用, 导致大量的能源浪费。反应器是整个化工生产过程的核心装置, 已成熟地应用于多种场合, 如化工废水处理^[2]、加氢^[3]、异丙醇制备^[4]等。在这些应用场合, 反应器内部存在着传热、传

质以及反应 (如气固液反应、气固催化反应等) 的进行; 反应器内部传热、传质强化对系统性能具有重要的意义。本文所研究的气固反应热变温器系统利用可逆气固反应过程, 可以有效提升热源温度, 实现废热的再利用。并且在系统中使用的工质 (如 NH_3 、 CH_3OH 、 H_2O 等) 通常对环境无害, 所以近年来受到越来越多的关注。

如图 1 所示为气固反应热变温器系统的 $\ln p-1/T$ 图, 图中 T_m 为输入系统的中温热源温度 (即废热热源温度), T_l 为低温热源温度 (如环境温

2005-11-29 收到初稿, 2006-06-17 收到修改稿。

联系人: 张鹏。第一作者: 汪城 (1984—), 男, 博士研究生。

基金项目: 上海市浦江人才计划项目 (06PJ14061); 上海市科委国际科技合作项目 (06SR07106)。

Received date: 2005-11-29.

Corresponding author: Prof. ZHANG Peng. **E-mail:** zhangp@sjtu.edu.cn

度), T_h 为系统输出热源温度。图中两直线分别为两种盐与气体的反应平衡线; 反应对状态点 (气体压力/反应块温度) 位于直线右侧, 即进行吸热反应 (再生); 状态点位于直线左侧, 即进行放热反应。热变温器系统由两个反应器 A 和 B 组成; 腔室 A、B 相连接, 进行吸热反应的腔室放出的气体进入另一腔室进行放热反应; 反应器 B 在高温高压下反应放热, 中温低压下吸热 (工质对再生); 反应器 A 在低温低压下反应放热, 中温高压下吸热 (工质对再生); 使系统循环运行。当反应器 A 进行吸热反应、反应器 B 进行放热反应时, 反应器 B 利用反应工质对的化学反应热提升废热流体的温度, 使废热能够重新得到利用。

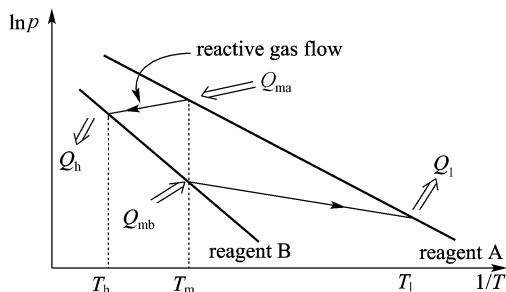


图1 变温器系统运行 $\ln p-1/T$ 图

Fig.1 $\ln p-1/T$ diagram showing operation of heat transformer

在选取系统反应工质对时, 一方面考虑系统性能的要求, 另一方面亦考虑工质对环境的影响; 因此本文采用复合反应块 (MnCl_2 与膨胀石墨) 和氨作为反应工质对。首先, MnCl_2 与膨胀石墨加工制成复合反应块, 可以显著提高反应块的导热性能, 部分改善反应块的传质特性^[5]; 其次, 此工质对的反应热较大^[6]; 最后, 氨气对环境破坏很小 (臭氧破坏指数, ODP: 0; 全球变暖指数, GWP: 0)^[7]。

气固反应热变温器系统的反应腔内部温度分布决定了反应热的利用效率以及反应器对流体的加热效果。本文对气固反应过程中反应器 (图2所示结构) 内部的温度分布进行研究。

1 物理和数学模型的建立及求解

1.1 物理模型的建立

图2为反应器的物理模型。如图所示, 反应器内部为 NH_3 的流动通道; 反应器外部为待加热的低品位热源流体 f1; 介于 r_1 与 r_2 的反应器空间为

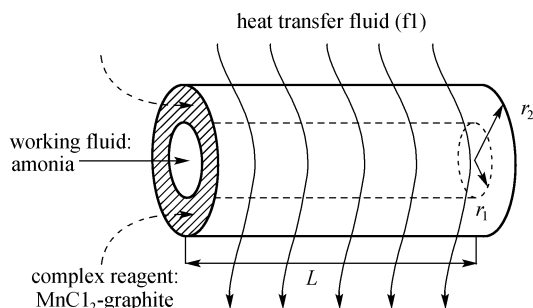


图2 圆柱气固反应器物理模型

Fig.2 Physical model of cylinder gas-solid reactor

复合反应块 (MnCl_2 与膨胀石墨)。

在反应器内部进行的化学反应为



对于上述反应, 存在平衡压力 p_{eq}

$$p_{\text{eq}}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad (2)$$

其中, ΔH 为反应焓变, $47416 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为反应熵变, $228 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 其值均取自文献[8]。

反应过程中, NH_3 从反应器内部的流动通道, 经扩散进入反应块, 与 MnCl_2 进行化学反应, 产生大量反应热。通过反应块导热以及在外径 r_2 处与 f1 的对流换热, 反应热被传递, 流体 f1 的温度得到提高。

1.2 数学模型的建立及求解

求解反应器内部温度分布时, 本文采用一维模型 (径向), 图3为模型计算节点的位置分布。计算过程中: 在从内径 r_1 到外径 r_2 的径向上, 选取均匀间隔的节点, 进行网格划分; 而后在空间上进行中心差分, 在时间上进行向后差分 (隐式格式), 对温度场分布进行求解。

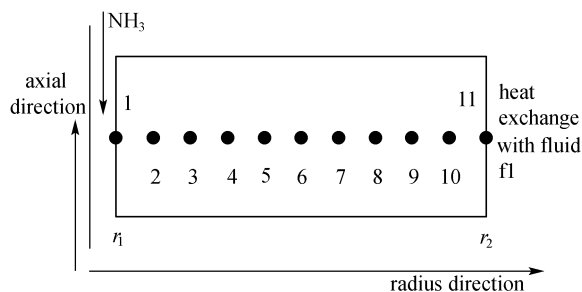


图3 径向传热模型节点分布

Fig.3 Nodes distribution of radius heat transfer model

在模型建立过程中, 为简化参数的表达式。首先定义两个参数, 石墨的表观密度 ρ_b 和量纲 1

质量 f_g

$$\rho_b = \frac{m_g}{V_b}, f_g = \frac{m_g}{m_g + m_s} \quad (3)$$

对于热变温器系统, 在反应过程中, 系统压力 p_c 较大 ($>1.0 \times 10^5$ Pa), 可忽略反应器内部的传质阻力对于温度分布的影响^[9]。因此对图 2 所示反应器, 作如下假设:

- (1) 反应器内部压力均匀, 不计传质阻力的影响;
- (2) 反应器外侧流体的入流温度 T_c 恒定;
- (3) 反应器为圆柱形结构, 内部仅有径向传热, 因此本文采用一维径向模型^[9];
- (4) 在反应过程中, 反应工质的物性参数 (如: 热导率 λ 、孔隙率 ϵ 、比定压热容 c_p 等) 随反应的进行而线性变化^[5,10]。

根据上述假设条件, 可以列出反应器内部的质量平衡方程

$$\rho_c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + S \Delta H \quad (4)$$

其中

$$S = 4N_{\text{salt}} \frac{dx}{dt}, N_{\text{salt}} = \frac{1-f_g}{f_g} \frac{\rho_b}{M_2} \quad (5)$$

$\frac{dx}{dt}$ 为反应块的反应速率

$$\frac{dx}{dt} = Ar (1-x)^n \frac{p_c - p_{\text{eq}}(T)}{p_c} \quad (6)$$

式中 Ar 、 n 为常数, 本文取为: $1.0187 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.185^{[11]}$ 。

在图 2 所示的内径 r_1 处, 不考虑反应气体 (NH_3) 的换热, 因此

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_1} = 0 \quad (7)$$

在反应器外径 r_2 处, 反应块与流体 f1 对流换热^[12], 因此

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_2} = h_{\text{sw}} (T_c - T|_{r=r_2}) \quad (8)$$

在初始时刻 $t=0$, 反应块与流体 f1 处于热力学平衡状态,

$$T = T_c, p = p_{\text{eq}}(T_c) \quad (9)$$

1.3 参数变化

由假设 (4) 知: 反应块的一些物性参数随反应的进行而变化。表 1 给出了相关的物性参数值。

反应块的孔隙率 ϵ 为

$$\epsilon(x) = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_g} - \left(\frac{1-f_g}{f_g} \right) [v_2 + (v_6 - v_2)x] \frac{\rho_b}{M_2} \quad (10)$$

在反应过程中, 反应器内部含有 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 、膨胀石墨以及 NH_3 4 种组分, 因此反应块的表现密度 ρ 和 c_p 分别为

$$\rho(x) = \rho_b \left[1 + (1-x) \frac{1-f_g}{f_g} + x \frac{1-f_g}{f_g} \frac{M_6}{M_2} \right] + \epsilon(x) \rho_{\text{NH}_3} \quad (11)$$

$$c_p(x) = \frac{\rho_b}{\rho_g} c_{p_c} + \frac{1-f_g}{f_g} \rho_b \frac{v_2}{M_2} (1-x) c_{p_2} + \frac{1-f_g}{f_g} \rho_b \frac{v_6}{M_2} x c_{p_6} + \epsilon(x) c_{p_{\text{NH}_3}} \quad (12)$$

反应块的热导率^[10]为

$$\lambda = \lambda_2 + x(\lambda_6 - \lambda_2) \quad (13)$$

反应块与换热流体的等效传热系数^[5]为

$$h_{\text{sw}} = h_{\text{sw}2} + x|_{r=r_2} (h_{\text{sw}6} - h_{\text{sw}2}) \quad (14)$$

表 1 反应块物性参数

Table 1 Parameters of reacting reagent

Apparent graphite density, ρ_b /kg · m ⁻³	Mass fraction of graphite, f_g / %	MnCl ₂ · <i>n</i> NH ₃	Thermal conductivity ^[11] , λ / W · m ⁻¹ · K ⁻¹	Equivalent heat transfer coefficient, h_{sw} /W · m ⁻² · K ⁻¹	True density of graphite, ρ_g /kg · m ⁻³	Density of ammonia, ρ_{NH_3} /kg · m ⁻³	Molar volume /m ³ · mol ⁻¹		Thermal capacity /J · kg ⁻¹ · K ⁻¹	
							$\nu_2^{①}$	$\nu_6^{②}$	$C_{p2}^{③}$	$C_{p6}^{④}$
100	30	2	10.9	150	2260	1.42	82×10 ⁻⁶	162×10 ⁻⁶	233	554
100	30	6	11.7	550						
100	50	2	13.9	150						
100	50	6	14.8	550						
150	30	2	12.8	150						
150	30	6	14.0	550						
150	50	2	15.5	150						
150	50	6	16.1	550						

① Molar volume of $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; ② Molar volume of $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$; ③ Thermal capacity of $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; ④ Thermal capacity of $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

2 模型计算结果及分析

本文在计算过程中,采用一维(径向)导热模型,得到了反应器内部的温度分布。针对不同的压力 p_c 、温度 T_c 和不同的表观密度 ρ_b 、量纲1质量 f_g 进行比较,得出这些因素对反应器内部温度分布的影响。

对于图2所示的反应器结构,反应器对流体f1的加热量 Q 为

$$Q = h_{sw} A_{\text{heat-exchanger}} (T|_{r_2} - T_c) \quad (15)$$

定义单位长度的反应器对流体f1的加热量 q ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1}$) (简称加热功率) 为

$$q = \frac{Q}{L} = h_{sw} (2\pi r_2) (T|_{r_2} - T_c) \quad (16)$$

反应器加热流体f1的效率 η (简称加热效率) 为

$$\eta = \frac{T|_{r_2} - T_c}{T_{\max} - T_c} = \frac{Q}{Q_{\max}} \quad (17)$$

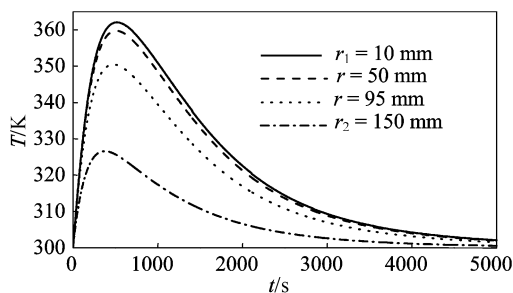
式中 $Q_{\max}$ 为图2所示反应器对流体f1的极限加热量

$$Q_{\max} = h_{sw} (2\pi r_2 L) (T_{\max} - T_c)$$

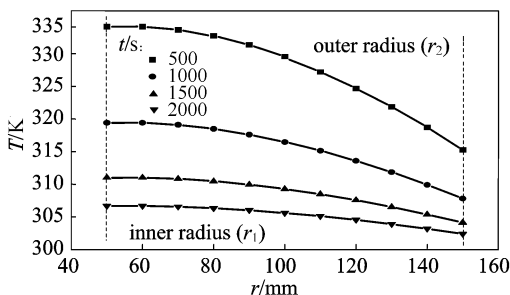
图4、图5分别给出了 $f_g=0.5$, $\rho_b=100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $p_c=5 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_c=300 \text{ K}$ 时,反应器内部温度分布以及反应器加热功率随时间的变化。在初始阶段,反应速率较大^[5],反应块内部产生大量的反应热,反应器内部温度迅速上升;随着反应的进行,反应速率趋缓,外径 r_2 处流体f1的对流换热使腔内温度缓慢下降,最终趋于平稳(即换热流体温度)。反应器的加热功率与此相似。且由图4(b)可知:在反应过程中,反应器内部始终存在着较大的温差,内径 r_1 处的温度明显高于外径 r_2 处的温度。对于图2所示反应器结构,反应器在外径 r_2 处与流体f1对流换热,因此反应器内部严重的温度差异使气固反应热的利用效率受到了抑制。

2.1 T_c 、 p_c 对反应器最大温升的影响

图6给出了 T_c 、 p_c 对反应器内部最大温升的影响。由图6(a)可知: T_c 升高,反应速率下降,因此反应器内部(内径 r_1 、外径 r_2)的最大温升下降,反应块内径 r_1 处的降幅明显大于外径 r_2 处;然而随着 p_c 的增大, T_c 升高对于反应速率的影响减小,因此 T_c 升高对于反应器内部最大温升的影响减弱。由图6(b)可知: p_c 增大,反



(a) temperature in reactor during reaction (initial temperature 300 K)



(b) temperature distribution at different time instances

图4 反应器内部温度分布

Fig. 4 Temperature profile in reactor

($f_g=0.5$, $\rho_b=100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $p_c=5 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_c=300 \text{ K}$)

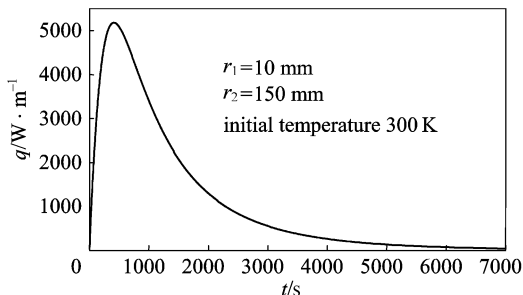


图5 反应过程中的反应器加热功率

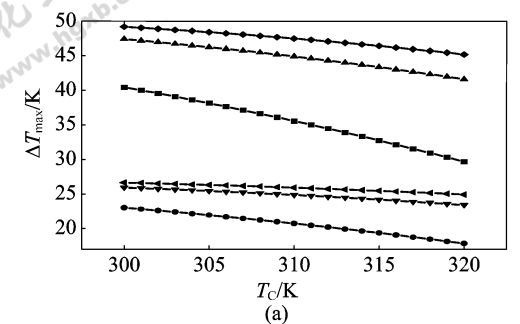
Fig. 5 Heating power of reactor during reaction

(with the same f_g , ρ_b , p_c , T_c as in Fig. 4)

应器内部的最大温升增加,但是其影响(特别是当 T_c 较低时, p_c 对于外径 r_2 处温升的影响)随着 p_c 增大而减弱。如图6(b)所示,在 $T_c=300 \text{ K}$ 时, p_c 对外径 r_2 最大温升的影响很小;当 $p_c > 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, p_c 增大,外径 r_2 处的最大温升几乎没有变化。因此在其他条件确定的条件下,反应块内部最大温升主要与初始阶段反应速率的大小相关;随着 T_c 的降低、 p_c 的升高,反应速率增加,因此反应块内部最大温升增加。

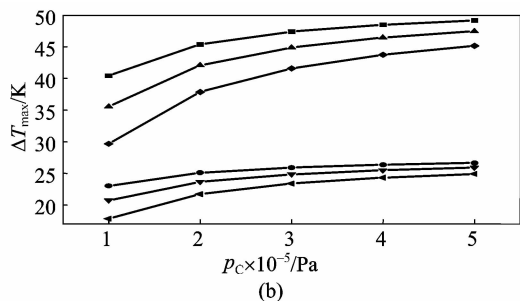
2.2 反应块 f_g 、 ρ_b 对反应器温度分布的影响

图7给出了反应块参数 f_g 、 ρ_b 对反应器外径 r_2



(a)

■ $r_1(p_C = 1 \times 10^5 \text{ Pa})$; ● $r_2(p_C = 1 \times 10^5 \text{ Pa})$;
▲ $r_1(p_C = 3 \times 10^5 \text{ Pa})$; ▼ $r_2(p_C = 3 \times 10^5 \text{ Pa})$;
◆ $r_1(p_C = 5 \times 10^5 \text{ Pa})$; ◀ $r_2(p_C = 5 \times 10^5 \text{ Pa})$



(b)

■ $r_1(T_C = 300 \text{ K})$; ● $r_2(T_C = 300 \text{ K})$;
▲ $r_1(T_C = 310 \text{ K})$; ▼ $r_2(T_C = 310 \text{ K})$;
◆ $r_1(T_C = 320 \text{ K})$; ◀ $r_2(T_C = 320 \text{ K})$

图 6 T_C , p_C 对反应器内部 (r_1 , r_2) 最大温升的影响

Fig. 6 Effects of T_C , p_C on maximum temperature rise in reactor ($f_g = 0.5$, $\rho_b = 100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

处温度的影响。可以看出： f_g 固定时，随着 ρ_b 的增加，反应器内部的 MnCl_2 含量增加，反应块的热导率增加，因此反应器外径 r_2 处温度升高。由表 1 可知，图 7 中反应块 c、a 的热导率低于反应块 d、b，但是反应块 c、a 外径 r_2 处温度高于反应块 d、b。在本例中可以解释为：反应块 a 内部的 MnCl_2 含量大于反应块 d，因此反应过程中产生更多的反应热；与 d 相比，反应热的增加抵消了热导率下降的影响，因此反应块 a 外径 r_2 的温度高于反应块 d。根据以上分析可以得知：反应块外径的温度随着 ρ_b 的增大而增加，而 f_g 增加虽然可以提高反应块的热导率，却减小了反应块内部的盐含量，仍可能使反应块外径 r_2 处的温度下降。进一步的验证需要获得更多的物性参数，目前正进行相关的实验研究。

2.3 T_C 、 p_C 以及 f_g 、 ρ_b 对反应器加热功率的影响

图 8 给出了反应器在反应过程中加热功率的变化。与图 7 相似：在图 8 (a) 中，随着 f_g 的减少、 ρ_b 的增加，反应器内部 MnCl_2 含量增加，反应器

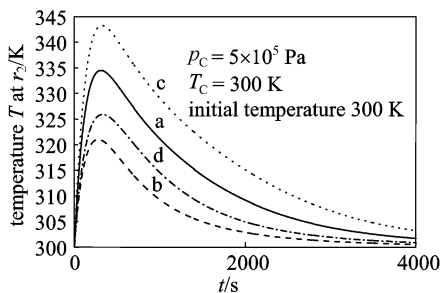
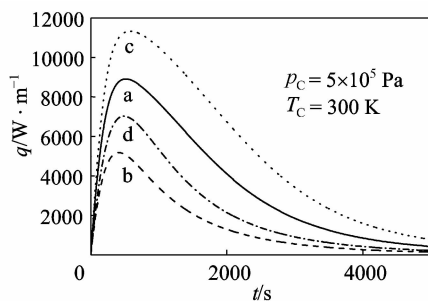


图 7 f_g , ρ_b 对反应器内部 r_2 处温度变化过程的影响

Fig. 7 Effects of f_g , ρ_b on temperature at r_2 during reaction

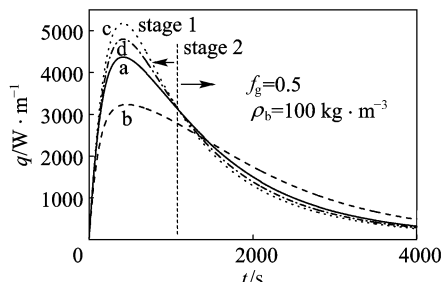
— $f_g = 0.3$, $\rho_b = 100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; --- $f_g = 0.5$, $\rho_b = 100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
..... $f_g = 0.3$, $\rho_b = 150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; -.- $f_g = 0.5$, $\rho_b = 150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

对流体 f1 的加热功率增加。而由图 8 (b) 可知：在反应的开始阶段（如图示 stage 1），随着 T_C 的降低、 p_C 的增加，反应速率增加，反应器对流体 f1 的加热功率增加；由于反应块的 f_g 、 ρ_b 固定，反应块内部的盐含量确定，因此在反应的后期（如图示 stage 2）， T_C 降低、 p_C 增加使反应器对流体的加热功率降低。



(a) effects of f_g , ρ_b on heating power of reactor

— $f_g = 0.3$, $\rho_b = 100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; --- $f_g = 0.5$, $\rho_b = 100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
..... $f_g = 0.3$, $\rho_b = 150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; -.- $f_g = 0.5$, $\rho_b = 150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$



(b) effects of p_C , T_C on heating power of reactor

— $T_C = 300 \text{ K}$, $p_C = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$; --- $T_C = 320 \text{ K}$, $p_C = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$;
..... $T_C = 300 \text{ K}$, $p_C = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$; -.- $T_C = 320 \text{ K}$, $p_C = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$

图 8 f_g , ρ_b , p_C , T_C 对反应器加热功率的影响

Fig. 8 Effects of f_g , ρ_b , p_C , T_C on heating power of reactor

2.4 反应块物性 f_g 、 ρ_b 对反应器内部温度不均匀性的影响

如图4(b)所示,在反应过程中,反应器内部温度分布不均匀,高温侧位于内径 r_1 处,而外径的温度较低,并且反应器外径处的温度梯度明显大于内径。由图9知:当 f_g 增加时,反应块热导率增加,又由于反应块中 MnCl_2 含量减少,因此反应器内部温度不均匀性明显下降;当 ρ_b 增加时,虽然热导率增加,反应块中 MnCl_2 含量的增加使反应器内部温度的不均匀性仍然增大。而且当 ρ_b 增加时,反应块的渗透率下降,传质特性恶化,会导致反应器性能的下降。因此可以考虑对反应块进行局部强化,使反应块的传热特性得到强化的同时,减少反应器(对废热流体)加热功率的下降以及反应块渗透率的降低。

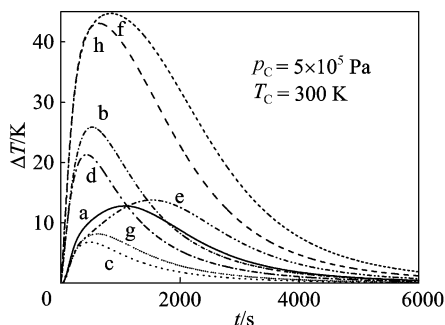


图9 f_g 、 ρ_b 对反应器内部温度不均匀性的影响

Fig. 9 Effects of f_g 、 ρ_b on temperature non-uniformity within reactor

ΔT_{in} represents $T_1 - T_6$, ΔT_{out} represents $T_6 - T_{11}$,

T_1 , T_6 and T_{11} represent temperature of nodes

1, 6 and 11 (shown in Fig. 3) respectively

- a— $\Delta T_{in}(f_g=0.3, \rho_b=100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$;
- b— $\Delta T_{out}(f_g=0.3, \rho_b=100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$;
- c— $\Delta T_{in}(f_g=0.5, \rho_b=100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$;
- d— $\Delta T_{out}(f_g=0.5, \rho_b=100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$;
- e— $\Delta T_{in}(f_g=0.3, \rho_b=150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$;
- f— $\Delta T_{out}(f_g=0.3, \rho_b=150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$;
- g— $\Delta T_{in}(f_g=0.5, \rho_b=150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$;
- h— $\Delta T_{out}(f_g=0.5, \rho_b=150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$

2.5 T_c 、 p_c 对反应器内部温度不均匀性的影响

图10给出了 p_c 、 T_c 对反应器内部温度分布不均匀性的影响。由图可知:在反应的前一阶段(图示 stage 1),随着 p_c 的增加、 T_c 的降低,反应器内部温度的不均匀性趋于明显;但在反应的后一阶段(图示 stage 2), p_c 的增加、 T_c 的降低使反应器内部的温度趋于均匀。因此,在反应过程中

的不同阶段, p_c 、 T_c 对反应器内部温度分布均匀性具有不同的影响;并且当 p_c 较低、 T_c 较高时,这种影响方式的差异更加明显。在热变温器系统中,主要利用反应器内部的高温阶段(如图示 stage 1)。因此可以认为:随着 p_c 的增加、 T_c 的降低,反应器内部温度梯度增加,并且主要在于反应器的外端;内端的温度梯度与外端相比,变化不明显。由图8(b)、图10可知: p_c 增加、 T_c 减小,虽然反应器加热功率 q 增加,但是反应器内部的温度梯度也增加,因此反应器的热量利用效率 η 下降。

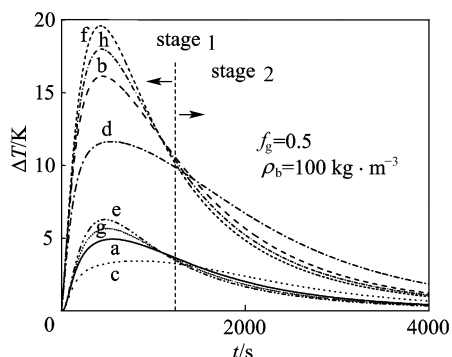


图10 p_c 、 T_c 对反应器内部温度不均匀性的影响

Fig. 10 Effects of p_c 、 T_c on temperature non-uniformity within reactor

(with the same ΔT_{in} , ΔT_{out} , T_1 , T_6 and T_{11} as in Fig. 9)

- a— $\Delta T_{in}(p_c=1 \times 10^5 \text{ Pa}, T_c=300 \text{ K})$;
- b— $\Delta T_{out}(p_c=1 \times 10^5 \text{ Pa}, T_c=300 \text{ K})$;
- c— $\Delta T_{in}(p_c=1 \times 10^5 \text{ Pa}, T_c=320 \text{ K})$;
- d— $\Delta T_{out}(p_c=1 \times 10^5 \text{ Pa}, T_c=320 \text{ K})$;
- e— $\Delta T_{in}(p_c=5 \times 10^5 \text{ Pa}, T_c=300 \text{ K})$;
- f— $\Delta T_{out}(p_c=5 \times 10^5 \text{ Pa}, T_c=300 \text{ K})$;
- g— $\Delta T_{in}(p_c=5 \times 10^5 \text{ Pa}, T_c=320 \text{ K})$;
- h— $\Delta T_{out}(p_c=5 \times 10^5 \text{ Pa}, T_c=320 \text{ K})$

3 结 论

本文通过对热变温器系统反应器建立数学模型并通过分析求解计算,得到了反应器内部的温度分布;并且讨论了参数 p_c 、 T_c 、 f_g 、 ρ_b 对反应器内部温度分布的影响。

(1) 反应器内部温度在反应开始阶段迅速跃升,然后缓慢下降,最终趋于温度 T_c ;随着压力 p_c 的增加,反应器内部温度升高,且温度跃升的幅度增大;随着温度 T_c 的降低,反应器内部的温度跃升幅度增加,但反应器内部温度下降; p_c 的增加、温度 T_c 的降低都将导致反应器内部温度分布更加明显地不均匀。

(2) 在反应器内部, 靠近换热器一侧 (外径 r_2 处) 的温度梯度较大, 而靠近 NH_3 通道的一侧 (内径 r_1 处) 温度梯度较小, 因此在强化反应器内部传热特性的过程中, 需着重对换热器一侧的反应块进行传热强化。可以考虑对局部进行重点强化, 使反应块的传热特性得到强化的同时, 减少反应器 (对废热流体) 加热功率的下降以及反应块渗透率的降低。

符 号 说 明

- Ar ——常数, s^{-1}
 c_p ——比定压热容, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 f_g ——量纲 1 质量
 ΔH ——反应焓变, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 h_{sw} ——反应块与流体的等效传热系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
 M ——摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
 m ——质量, kg
 N_{salt} ——单位体积反应介质 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 的量, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 p ——压力, Pa
 R ——气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 r ——半径, m
 S —— NH_3 的消耗速率, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
 ΔS ——反应熵变, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 T ——温度, K
 V ——反应块体积, m^3
 v ——摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 x —— $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 转变为 $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 的转化率
 ϵ ——孔隙率
 η ——反应器热量利用效率
 λ ——热导率, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 ρ ——密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

下角标

- b——表观量
eq——平衡状态
g——膨胀石墨
 NH_3 ——氨
s——反应介质
2—— $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$
6—— $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$

References

- [1] Wang Ruzhu (王如竹). Adsorption refrigeration: a new refrigeration technology. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2000, **51** (4): 435-442
- [2] Sun Hua (孙华). Study on treatment of dye industrial waste water using moving bed biological reactor. *Environmental Engineering* (环境工程), 2002, **20** (1): 19-22
- [3] Liu Sa (刘卅), Jia Demin (贾德民), Guo Jianwei (郭建维). Reaction kinetic and mechanistic studies on hydrogenation of NBR catalyzed by hydrogen storage alloy. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (1): 255-258
- [4] Pan Lideng (潘立登), Ma Junying (马俊英), Xie Chengxiang (谢成祥). Mathematical models of propylene hydration reactor. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1995, **46**: 255-258
- [5] Lu H B, Mazet N. Mass-transfer parameters in gas-solid reactive media to identify permeability of IMPEX. *AICHE Journal*, 1999, **45** (11): 2445-2453
- [6] Ma Gang (马刚), Li Jianhong (李戡洪), Ma Weibin (马伟斌), Mei Jianbin (梅建滨). Development of ammonia-salts adsorption working pairs in chemical heat pump. *Journal of Refrigeration* (制冷学报), 2003, **4**: 35-39
- [7] Wang Ruzhu (王如竹), Ding Guoliang (丁国良). *Newest Refrigeration and Air Conditioning Technology* (最新制冷空调技术). Beijing: Science Press, 2002: 9
- [8] Neveu P, Castaing J. Solid-gas chemical heat pumps: field of application and performance of the internal heat of reaction recovery process. *Heat Recovery Systems & CHP*, 1993, **13** (3): 233-251
- [9] Dutou S, Mazet N, Joly J L, Platel V. Modeling of heat and mass transfer coupling with gas-solid reaction in a sorption heat pump cooled by a two-phase closed thermosyphon. *Chemical Engineering Science*, 2005, **60** (5): 4093-4104
- [10] Stitou D, Goetz V, Spinner B. A new analytical model for solid-gas thermo-chemical reactors based on thermo-physical properties of the reactive medium. *Chemical Engineering and Processing*, 1997, **36** (1): 29-43
- [11] Han Jonghun, Lee Kunhong, Kim Donghyun, Kim Hwayong. Transformation analysis of thermochemical reactor based on thermophysical properties of graphite- MnCl_2 complex. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**: 4127-4139
- [12] Lu H B, Mazet N, Spinner B. Modeling of gas-solid reaction—coupling of heat and mass transfer with chemical reaction. *Chemical Engineering Science*, 1996, **51** (15): 3829
- [1] Wang Ruzhu (王如竹). Adsorption refrigeration: a new