

用于四氯化钛生产的复合式气力输送反应器的一维模拟 —II. 反应器性质的计算结果

徐聪, 袁章福, 王晓强

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要:通过数学模型求解研究了氧气初始浓度、氯气初始浓度、初始炭矿比对于四氯化钛生产的复合式气力输送反应器的反应特征和反应性质的影响. 模拟结果表明, 增加氧气初始浓度有利于富钛料转化量的提高, 但过高的氧气浓度将导致床层内石油焦含量迅速降低, 石油焦起不到稀释剂的作用; 增加氯气初始浓度有利于富钛料的转化, 但浓度过高将不能有效提高转化率; 针对富钛料初始含量, MPTB 床层存在一个饱和能力, 此时富钛料转化量最大; 当氧气初始浓度、富钛料初始含量的取值过低时, MPTB 将不能达到热量平衡, 在合适的氯化温度范围内(700~1100)不存在能够稳定操作的温度点.

关键词:复合式气力输送反应器; 四氯化钛; 反应器模拟; 一维

中图分类号: TQ018 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2005)01-0018-05

1 前言

在上一部分中^[1], 我们提出以复合式气力输送反应器作为高钙镁原料氯化的反应器, 并在气泡聚并模型和颗粒数平衡模型的基础上建立了用于氯化生产的反应器模型. 在本研究中, 通过数值模拟研究了当石油焦存在时, 炭矿比、氯气初始浓度、氧气初始浓度等操作条件对于四氯化钛生产的复合式气力输送反应器的反应特征和性质的影响, 获得了反应温度、床内颗粒组成、气体成分、颗粒扬析量、反应效率等生产中非常重要的指标参数的变化情况. 计算时采用 AMD Athlon XP 1700+(1.48G)中央处理器, 程序采用 C 语言编写, 每一个操作条件计算 CPU 时间为 0.5~1.0 h.

2 计算结果与讨论

在反应器结构一定的情况下, 初始炭矿比、氯气初始浓度、氧气初始浓度对氯化反应具有重要影响^[2], 通过数值计算对这三个因素的影响进行了模拟研究. 表 1 列出了模拟中采用的反应器尺寸和提升管入口的初始操作条件, 其中固体物料进料总量 $G_{s,0}$ 保持不变. 计算中 MPTB 中的气流雷诺数范围为 650~2200; 富态料和石油焦的平均粒径分别为 40 μm 和 0.618 mm(提升管入口处颗粒粒度初始分布的典型情况如图 10 所示); 富态料的平均颗粒雷诺数为 0.2~0.7, 石油焦的平均颗粒雷诺数为 3.2~11. 与此相对应, 传统的湍床工艺中的气流雷诺数范围为 100~600, 富态料的平均颗粒雷诺数为 0.05~

0.2, 石油焦的平均颗粒雷诺数为 0.1~1.5. 因此复合式气力输送反应器中的湍动程度较传统的湍床高, 且在 700~1100 范围内, 扩散速率是氯化反应的控制步骤^[3], 复合式气力输送反应器中的剧烈的湍动增大了气固间的传热、传质速率, 从而复合式气力输送反应器中的氯化效率较传统的湍床高.

各图中其他固定条件为 $C_{\text{Cl}_2,0}=23.34 \text{ mol/m}^3$, $C_{\text{CO},0}=0.31 \text{ mol/m}^3$, $C_{\text{CO}_2,0}=4.36 \text{ mol/m}^3$, $C_{\text{O}_2,0}=3.11 \text{ mol/m}^3$, $T_{s,0}=298 \text{ K}$, $T_{w,r}=1073 \text{ K}$, $X_{r,0}=0.7$. 各符号意义同文献[1].

表 1 模拟中采用的反应器尺寸和操作参数

Table 1 Some parameters used in simulation

D_f (m)	D_t (m)	$G_{s,0}$ [$\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$]	H_B (m)	H_r (m)	H_T (m)
0.11	0.25	0.56	1.0	3.5	5
$U_{g,0}$ (m/s)	U_g (m/s) ¹⁾	$T_{C,0}$ (K)	$T_{g,0}$ (K)	$T_{r,0}$ (K)	
6.7	1.3	298	773	298	

Note: 1) In turbulent bed.

2.1 稳定状态

根据前一部分工作^[1], MPTB 中的热量生成速率(反应)和热量移出速率表达式见文献[1]中的公式(17), (18).

图 1 是在不同的 MPTB 内外总传热系数下, MPTB 中热量生成速率 Q_{gen} 和热量移出速率 Q_{rem} 随床层温度变化的趋势图. 如图可见, 在富钛料氯化的合适温度范围 700~1100 (工业实际采用 800~1000)内, 当传热系数过高时, 热量移出速率将始终大于热量产生速率, 无法实现热量平衡, 从而导致 MPTB 床层温度的逐渐下降而大大降低反应效率; 当传热系数过低时, 热量生成

速率将始终大于热量移出速率,同样无法在 700~1100 范围内实现热量平衡,床层温度将逐渐升高,并有可能超过材质耐热温度而产生危险;只有在合适的传热系数时,在上述温度范围内才能实现热量平衡,存在 1~2 个平衡点.当存在 2 个平衡点时,温度较高的是稳定的.为了操作的稳定性,应选择该稳定点温度作为操作温度,下述模拟结果均在温度稳定点上获得.

2.2 氧气初始浓度的影响

图 2 和图 3(a)示出氧气初始浓度对反应器特征和性质影响的模拟结果.由图 3(a)可见,随着氧气初始浓度升高,石油焦转化速率逐渐增加,石油焦中用于燃烧

反应的含量逐渐增加,放热量增大,这直接导致了 MPTB 反应温度的增高.如图 4 所示,在较高的温度范围内,石油焦燃烧反应与富钛料氯化反应相比对温度的敏感性更高.当床层温度达到 1393 K 时,床层内石油焦已经接近完全消耗.因此,此温度范围内石油焦的燃烧消耗速率要比富钛料氯化消耗速率更快,这导致 MPTB 内富钛料含量 $X_{r,B}$ 提高,炭矿比下降.因为床层温度升高,富钛料反应速率增大,富钛料转化率也逐渐增大[图 3(a)].与此相对应,因为颗粒扬析速率与 MPTB 内颗粒组成呈正比^[4],因此石油焦的扬析速率有所下降,同时离开床层的富钛料质量流量也因反应消耗而逐渐降低,总的颗粒扬析量也逐渐下降.

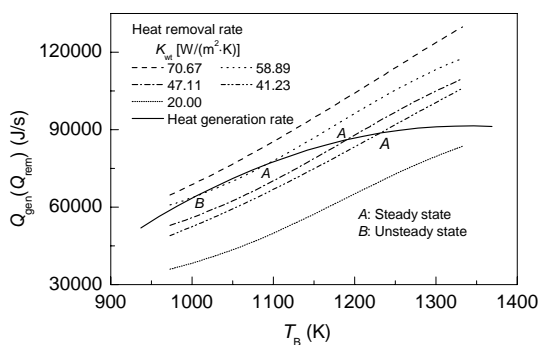


图 1 热量产生速率和移出速率随反应温度的变化
Fig.1 Rate of heat generation and heat removal as function of temperature

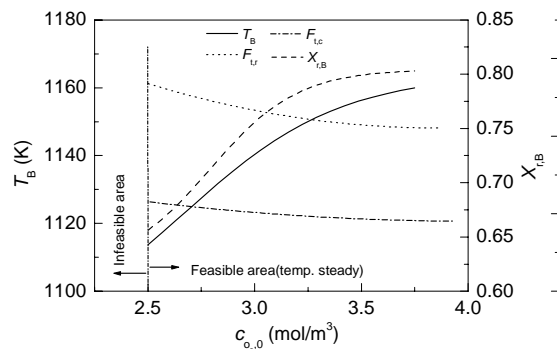


图 2 氧气初始浓度对反应器特征和性质的影响
Fig.2 Effects of initial concentration of oxygen on reactor characteristics and reactor behavior

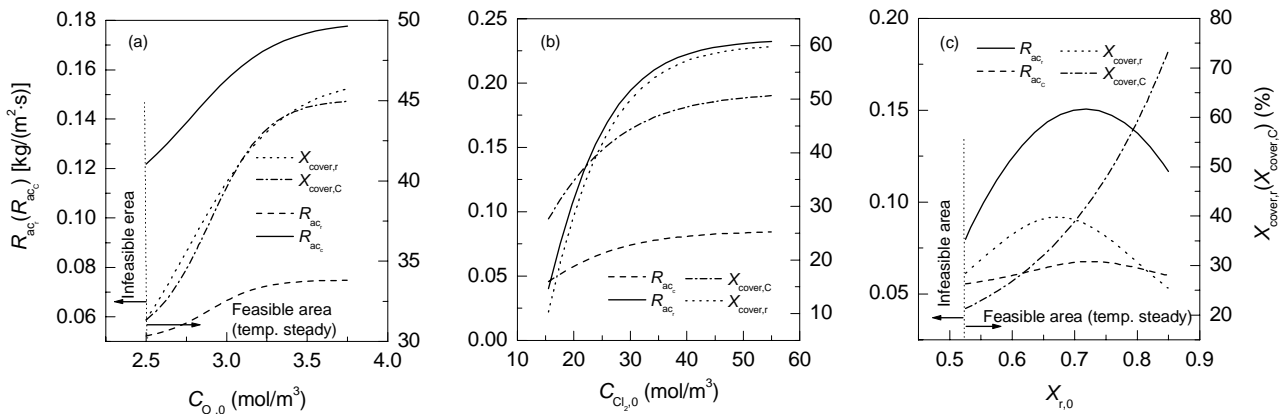


图 3 富钛料和石油焦反应效率的比较
Fig.3 Comparison of reaction efficiency of high grade titania feedstock and petrocoke

根据上述分析,在保持床层高度不变的情况下,利用石油焦燃烧反应提供热量以使 MPTB 温度保持在合适的温度范围内时,从富钛料转化速率上看,增加氧气浓度有利于富钛料的转化.但是当氧气浓度过高时,因为石油焦的燃烧反应大量消耗石油焦,将导致床层内石油焦含量迅速降低,这会大大削弱碳对反应产物 CaCl_2

和 MgCl_2 的稀释作用,并不可取.另外当氧气初始浓度低于某一数值时,会因为燃烧放热量减少,温度达不到合适的反应温度而导致反应不能发生.如图 6 所示,当氧气初始浓度低于 2.5 mol/m^3 (如 2.375 mol/m^3)时,因为热量产生速率始终低于热量移出速率,MPTB 反应温度将不断下降而不能在合适的温度范围内达到热量平衡,

因此在低于该浓度时,操作处于不可行区域. 综上所述,根据反应要求,氧气初始浓度的选取应确定在某一范围

内,在床层内石油焦含量不过分低和床体材质可以承受时,较高的氧气初始浓度对提高富钛料转化率是有利的.

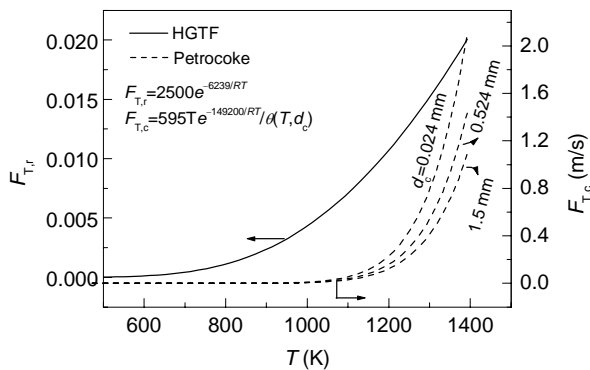


图 4 反应温度对温度因子的影响
Fig.4 Effect of temperature on reaction rate temperature factor

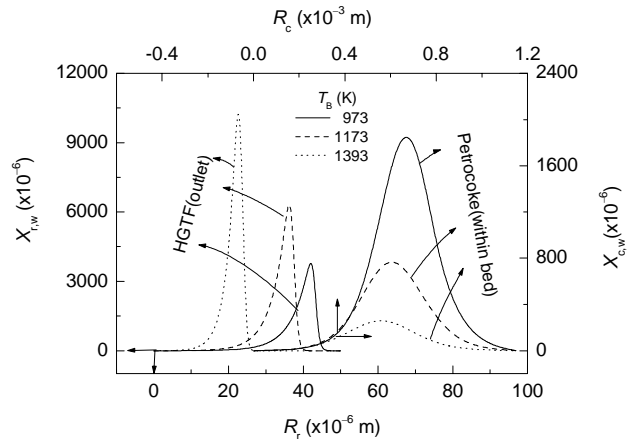


图 5 反应温度对颗粒粒径分布的影响
Fig.5 Effect of reaction temp. on size distribution of particles

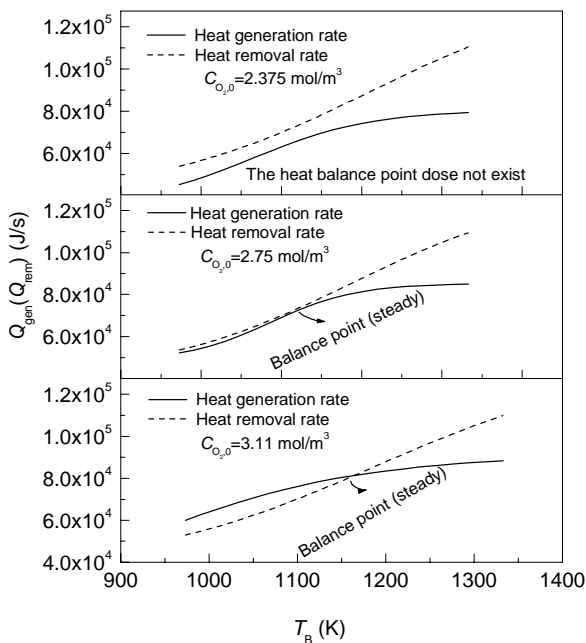


图 6 不同氧气初始浓度对热量产生和移热速率的影响
Fig.6 Effect of initial oxygen concentration on rate of heat generation and heat removal

2.3 氯气初始浓度的影响

图 7 和图 3(b)示出氯气初始浓度对反应器特征和性质影响的模拟结果. 当氯气初始浓度逐渐增加时,富钛料的转化率逐渐增大,这是因为氯气浓度的增高增大了氯气分子和富钛料颗粒的接触机会的缘故. 但是当氯气初始浓度增大到一定程度时,富钛料的转化率的增加已不明显,这是因为过高的氯气浓度已不能有效地提高气固接触机会. 富钛料转化率增大,反应放热量增大,床层温度增高,但是这种增高并不显著. 与此同时,由于

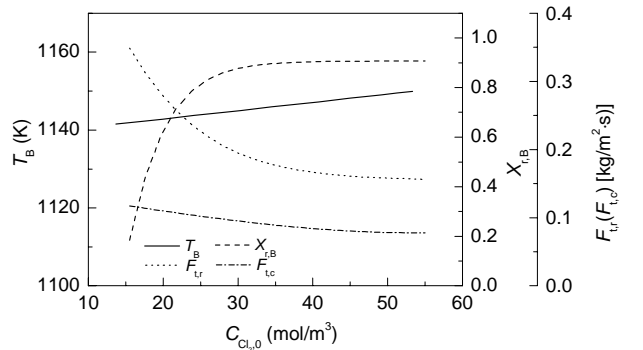


图 7 初始氯气浓度对反应器特征和性质的影响
Fig.7 Effect of initial concentration of chlorine on reactor characteristics and reactor behavior

富钛料转化率增大和床层温度升高,石油焦转化率增大,这些变化的结果是床层内富钛料分率的相对升高. 与此相对应,石油焦扬析量将逐渐减少,同时离开床层的富钛料质量通量也因反应消耗而降低,因此床层总的颗粒扬析量减少.

根据上述分析,适当提高氯气初始浓度对提高富钛料转化率是有利的,但当氯气初始浓度过高时,继续增加将不能有效提高富钛料转化率. 在工业生产中,通常用 $TiCl_4$ 氧化制取二氧化钛的尾气作为 $TiCl_4$ 生产的氯气来源之一,其中氯气含量约为 70%~85%(φ),本研究模拟中氯气体积含量大部分为 75%,所以在以复合式气力输送反应器作为氯化反应器时,不向尾气中添加纯氯气而直接作为氯气来源是可能的.

2.4 初始炭矿比的影响

图 8 和图 3(c)示出初始炭矿比对反应器特征影响的模拟结果. 如图 3(c)所示,当初始炭矿比较高时,随着

初始炭矿比的逐渐减小(即富钛料初始含量 $X_{r,0}$ 逐渐增加), 通过床层的富钛料质量通量增大, 因此富钛料转化量(R_{acr})将逐渐增大, 离开床层的富钛料质量通量反而逐渐减少, 这实际上意味着此时床层尚未达到富钛料转化的饱和能力. 与此同时, 由于富钛料转化反应放热量和石油焦燃烧反应放热量的影响, 床层温度将逐渐增大. 但是, 当富钛料初始含量进一步增高时, 通过床层的富钛料增多, 并且富钛料的转化量将不能完全抵消富钛料的增加量, 因此离开床层的富钛料质量通量将逐渐增大, 这直接导致更多的热量被富钛料带离床层, 并将超过反应放热量的影响, 因此床层温度将逐渐降低. 与此相对应, 随着富钛料初始含量的增加, 进入床层的石油焦含量将逐渐降低, 直接影响到床层内的炭含量, 这些影响一起导致了床层内炭矿比降低(石油焦含量降低), 因此石油焦扬析量将逐渐降低, 同时炭矿比降低和温度降低都会导致富钛料转化速率的降低, 所以富钛料转化量(R_{acr})也逐渐降低. 总之, 随着富钛料初始含量的升高(初始炭矿比降低), 床层内富钛料分率逐渐增加, 而床层温度、富钛料扬析量、富钛料转化量将在某一数值处出现峰值.

根据上述分析, 在床层颗粒进料量一定的情况下, 针对富钛料初始含量, 对于特定的 MPTB 来说存在一个富钛料转化的饱和能力, 在此饱和能力下, 富钛料的转化量将是该种情况下床层能够实现的最大的转化量. 因此, 在选择富钛料初始含量时应根据其他操作条件和床体结构参数, 针对饱和能力确定富钛料的初始含量. 另外, 与氧气初始含量过低相类似, 当富钛料初始含量过低时, 同样会在 700~1100 的温度范围内因达不到热量平衡而出现一个不可行操作区域[如图 8, 3(c)所示], 在进行操作参数选取时应注意该区域的存在.

2.5 MPTB 内气相浓度的变化规律

图 9 示出 MPTB 内 Cl_2 , O_2 , CO 和 CO_2 的浓度在气泡相和乳相中变化规律的模拟结果. 随着床层高度的增加, Cl_2 和 O_2 浓度逐渐降低, 但气泡相中的浓度始终高于乳相中的浓度, 这是因为 Cl_2 , O_2 的消耗反应主要是在乳相中颗粒表面进行的缘故. 与此相反, 气泡相中 CO , CO_2 的浓度随床层高度的增加而增加, 同时, 乳相中的浓度要高于气泡相中的浓度, 这是由于在本反应体系中, 从总体上看, CO 和 CO_2 在颗粒表面不断生成, 不断向乳相空隙中扩散并向气泡相中扩散的结果.

2.6 粒径分布的变化规律

图 10 示出不同位置处, 富钛料、石油焦粒径分布的变化模拟结果. 与 MPTB 入口相比, 床层内、MPTB 出口的富钛料颗粒、石油焦颗粒的粒径分布都偏向粒径

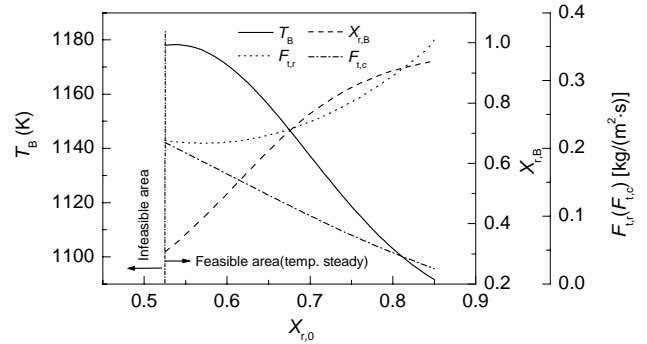


图 8 初始炭矿比对反应器特征和性质的影响
Fig.8 Effect of initial mass ratio of petrocake to ore on reactor characteristics and reactor behavior

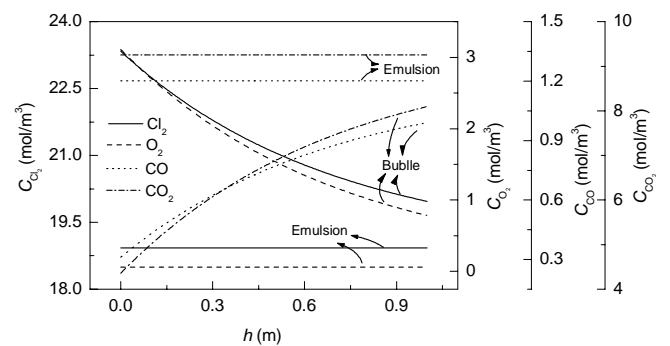


图 9 MPTB 中气相组分在气泡相和乳相中浓度的变化
Fig.9 Variation of of gas composition in bubble phase and emulsion phase

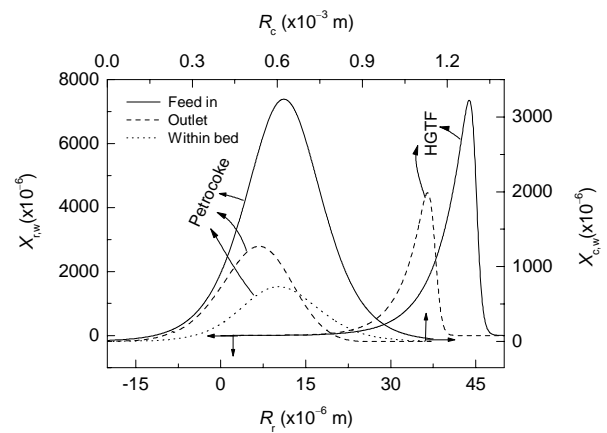


图 10 不同粒径的富钛料、石油焦质量分率在轴向不同位置处的变化
Fig.10 Variation of weight fraction of high grade titania feedstock and petrocake along axis

较小的一侧, 尤其是出口处. 这是由反应消耗导致大颗粒变细所引起的. 在确定反应操作条件时, 应结合这种变化注意采取措施防止不利现象的发生.

3 结论

根据一维模拟结果,用于四氯化钛生产的复合式气力输送反应器具有如下特征:

- (1) 单纯增加氧气浓度以提升MPTB反应温度来增加富钛料转化量是不可行的;同样,在氯气浓度已较高时,增加氯气初始浓度也并不能增加富钛料转化量,反而会因为夹带量的增多而降低转化效率.
- (2) 针对富态料转化量,MPTB床层存在一个饱和能力,此时富态料转化能力最高.
- (3) 如果氧气初始浓度、富钛料初始含量低于某一数

值,MPTB将不能达到热量平衡,在合适的氯化温度范围内(700~1100)不存在能够稳定操作的温度点.

参考文献:

- [1] 徐聪,袁章福,肖文明.用于四氯化钛生产的复合式气力输送反应器的一维模拟—I.数学模型[J].过程工程学报,2004,4(6):481-489.
- [2] 徐聪,袁章福.用于四氯化钛生产的组合式流化床的模拟[J].化工学报,2004,55(9):1459-1468.
- [3] 孙康.钛提取冶金物理化学[M].北京:冶金工业出版社,2001.66-104.
- [4] Yang F L, Hlavacek V. Effective Extraction of Titanium from Rutile by a Low-temperature Chloride Process[J]. AIChE J., 2000, 46(2): 355-360.

One-dimensional Model of a Multiple-unit Pneumatic Transport Reactor for Producing Titanium Tetrachloride — II. Simulated Results on Reactor Behavior

XU Cong, YUAN Zhang-fu, WANG Xiao-qiang

(Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract: The multiple-unit pneumatic transport reactor is an innovative reactor suitable for gas-solid reaction system to avoid adhesion and agglomeration or enhance mass transfer rate. The effects of initial oxygen concentration, initial chlorine concentration and initial ratio of petcoke to ore on the characteristics and behaviors of the multiple-unit pneumatic transport reactor for producing titanium tetrachloride are simulated and analyzed. It is found that the conversion of high grade titania feedstock (HGTF) can be enhanced by increasing the initial concentrations of oxygen and chlorine. But CaCl_2 and MgCl_2 can not be efficiently diluted by petcoke while the initial concentration of oxygen is greater enough, and the conversion of HGTF can not be further enhanced by increasing initial concentration of chlorine that is excessively high. Moreover, the limiting conversion of HGTF exists for initial ratio of petcoke to ore, and the heat balance for MPTB can not be achieved between 973 K and 1373 K while the initial concentration of oxygen or the initial ratio of petcoke to ore are lower than a certain value.

Key words: multiple-unit pneumatic transport reactor; titanium tetrachloride; reactor simulation; one dimension