

Fluidization science and technology at institute of process engineering—60th anniversary celebration for the foundation of Institute of Process Engineering

Hongzhong LI

State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: Institute of Process Engineering (IPE), Chinese Academy of Sciences (CAS) has undergone for 60 years since its foundation in 1958. This institute upholds the policies of Chinese Academy of Sciences, turns herself always to be in the directions of scientific frontline, great requirements of country and major fronts of national economy, and by far has acquired a series of important achievements in applied basic researches and industrial applications, especially in fluidization sciences and technologies. Under the direction of the earlier institute director Kwauk Mooson, IPE has constantly been in the internationally leading position in the area of fluidization science and technology. This paper briefly reviews a series of important achievements on fluidization theory and application at IPE. They are, for example, the generalized fluidization, idealized bubbleless fluidization, particulatization of gas solids fluidization, relationship between structure and transfer in fluidized bed, energy-minimization multi-scale method, and micro fluidized bed characterization and definition in theory respect, and fluidized roasting of Chinese iron ores, fluidized bed pyrolysis of coal, fluidized reduction of Chinese manganese ores, low- NO_x dual fluidized bed decoupling combustion of N-rich fuels, low-tar two-stage fluidization gasification, and computational simulation scale-up of MIP circulating fluidized bed reactor in dustrial application respect. This paper presents as a gift to the 60th anniversary of the IPE's foundation, in order to impel us to inherit and to develop the truthful, pragmatic, patriotic, dedicated spirit of older scientists, and to make greater achievements in scientific research.

Key words: fluidization; theory; application

收稿: 2018-04-20, 修回: 2018-05-19, 网络发表: 2018-07-19, **Received:** 2018-04-20, **Revised:** 2018-05-19, **Published online:** 2018-07-19
作者简介: 李洪钟(1941-), 男, 山西省昔阳县人, 博士, 研究员, 中国科学院院士, 化学工程专业, E-mail: hzli@ipe.ac.cn.

引用格式: 李洪钟. 过程所与流态化—庆祝过程工程研究所建所 60 周年. 过程工程学报, 2018, 18(4): 657-668.

Li H Z. Fluidization science and technology at institute of process engineering—60th anniversary celebration for the foundation of Institute of Process Engineering (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 657-668, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218192.

过程所与流态化

—庆祝过程工程研究所建所 60 周年

李洪钟

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: 中国科学院过程工程研究所自 1958 年创建以来已经走过 60 年一个甲子的历程. 该所坚持面向科学前沿、面向国家重大需求、面向国民经济主战场的中国科学院办院方针, 在应用基础研究和工业应用两方面均取得了一系列重要成果, 在流态化科学与技术领域尤为突出. 在已故所长郭慕孙院士的领导下, 过程所在流态化科学与技术领域长期处于世界领先地位. 本文回顾和概述了该所在流态化理论与工业应用两方面所取得的一系列重要成果. 理论方面包括诸如广义流态化理论、无气泡气固接触理论、气固流态化的散式化理论、流化床结构-传递关系理论、EMMS 理论与介科学、微型流化床的提出及定义等; 工业应用方面涉及诸如贫铁矿的流态化磁化焙烧、煤的流态化热解、锰矿的流态化还原、高湿高氮燃料的低 NO_x 双流化床解耦燃烧、低焦油流化床两段气化、中石化 MIP(Maximizing Iso-Paraffins)循环流化床技术的计算机模拟放大等. 仅以此文作为献给过程所创建 60 周年的生日礼物, 以此激励我们继承与发扬老一辈科学家的求真务实爱国敬业精神, 在科研工作中取得更大的成就.

关键词: 流态化; 理论; 应用

中图分类号: TQ110.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)05-0657-12

1 前 言

2018 年是中国科学院过程工程研究所(以下简称过程所)建所 60 周年. 60 年来过程所面向世界科技前沿、面向国家重大需求、面向国民经济主战场做出了许多重要贡献, 其中在流态化科学与技术领域做出的贡献是值得我们自豪的, 我们在流态化理论研究和工业应用两方面在国内外处于领先地位, 这是已故所长郭慕孙院士带领他的同事和学生多年坚持不懈地潜心研究、努力奋斗结出的硕果, 值得我们珍惜、继承与发扬.

流态化系指固体颗粒被上升的气体或液体所悬浮时, 固体颗粒被赋予流体特性的一种物理现象. 流态化(英文名为 Fluidization)作为一门具有科学内涵的学科, 始于 20 世纪中期, 以 Wilhelm 和 Kwaak 于 1948 年在 Chem. Eng. Prog. 期刊上发表的“Fluidization of solid particles”^[1]为代表, 随后于 1950 年初次出现于 Brown 等^[2]编写的化工教科书中. 但尚无流态化命题下应用流态化技术的生活活动(如淘米)和生产活动(如扬谷)早已存在, 且已无法追溯至其创始人或创始的时代. 西方学者经常引用 1556 年德国学者 Georgius Agricola 的专著 De Re Metallica 中的一张手工跳汰选矿图, 作为最早应用流态化技术的证据^[3]. 在我国, 明代的宋应星把科技生产作为自己著作的内容, 1637 年写成了我国历史名著“天工开物”^[4]. 他在该专著的第四卷描述了农民用风力将谷秕、麦秕和稻秕吹走, 留下米粒、麦粒和稻粒的流态化分选过程, 称为“扬簸”, 在第十四卷描述了工人用水淘洗铁砂, 将较轻的脉石洗掉, 留下精

铁矿的流态化分选过程, 成为“淘洗”, 这是我国最早应用流态化技术的证据.

由于流态化床层中气固或液固相间接触良好, 具有很高的传热传质速率, 床层温度均匀, 非常有利于化学反应过程, 又便于连续化操作, 很快在工业界得到广泛应用. 将流态化技术引进现代过程工业举足轻重的发展莫如煤的气化和石油的催化裂化. 最早的粉煤流态化气化炉由德国人 Winkler 于 20 世纪 20 年代初期发明. 第一台试生产炉于 1925 年建于德国 Ludwigshaven 的 BASF 公司, 其内径 2 m, 高 13 m, 产气约 2000 m^3/h . 在二战时期, 德国人用 Winkler 炉气化活性高的劣质褐煤(Braunkohle)所产的合成气制造液体燃料. 20 世纪 80 年代, 美国研究出煤的灰熔聚流态化气化炉工艺后, 90 年代, 上海焦化厂进口了 8 台 U-GAS 气化炉, 但操作一直不正常. 我国太原中科院山西煤炭化学研究所长期从事煤的气化研究, 所采用的方案类似 U-GAS. 80 年代我国在山东进口了喷入水煤浆的高压高温部分氧化煤的 Texaco 工艺, 作为合成氨的气头^[5]. 流态化在石油催化裂化中的应用主要出于美国石油公司的科技开发工作. Chen 等^[6]、Jahnig 等^[7]和 Squires 等^[8-10]对其历史发展都有论述. 原油蒸馏能回收的汽油不到原油的 20%. 20 世纪初, 法国工程师 Houdry 从多种催化剂中筛选出酸性白土用于石油的催化裂化, 并用空气烧掉在催化反应时在催化剂上沉积的焦炭, 使之再生, 重复使用, 并于 1936 年在 Paulsboro 建造了工厂. 第一个流态化催化裂化装置(SOD Model I 型)建于 Baton Rouge, 其气速并不高, 0.4 m/s 左右, 因此该为鼓泡床

操作. 该厂于1942年投产, 产量为13000 bpd. 随后又有改进的SOD II型、SOD III型和SOD IV型. 这些改进在很大程度上基于降低高度、简化催化剂输送的原则, 均属于鼓泡流态化^[5]. 我国于20世纪60年代初在抚顺建立了第一座流态化催化裂化工厂, 以后进展突出, 特别是再生器设计^[6,11]. 流态化催化裂化代表了巨型流态化工艺和工程, 许多采用流态化技术的其它工艺在很大程度上参考石油催化裂化. 现在固体颗粒的流态化已经成为当代物质加工工业的核心技术. 郭慕孙和李洪钟曾撰文回顾和展望流态化科学与技术^[12].

2 过程所在流态化理论方面的贡献

2.1 广义流态化理论

已故所长郭慕孙先生为该学科的基础理论建立做出了重大贡献. 1948年他在普林斯顿大学的硕士论文工作“Fluidization of solid particles”(固体颗粒的流态化)^[1]在美国“Chem. Eng. Prog.”(化工进展)期刊上发表, 首次观测到液/固和气/固流态化的差异, 提出了“散式”和“聚式”流态化的新概念, 并根据实验数据建立了颗粒与流体的相互作用和运动规律的模型. 该篇论文是国际学术界公认的流态化学科奠基性论著, 时至今日, 仍被后人的论文及工业界所广泛运用.

郭慕孙1956年回国后, 于1963年提出了“广义流态化”理论^[13]. 他将那种颗粒和流体同时有进有出的流态化称之为广义流态化, 绘制出流态化相图, 成功预见8种操作状态, 其中就包括随后在1980~1990年代成为研究热点并广为工业应用的快速流化床和下行流化床. 这一成果于1982年获国家自然科学二等奖.

2.2 无气泡气固接触理论与方法

1980年代, 当国外科学家正热衷于建立流化床气泡模型时, 郭慕孙认为流化床中的气泡导致气体短路, 降低了气固接触效率, 应当研究抑制气泡产生的理论和方法. 于是他另辟蹊径, 通过构建稀相流态化、多层浅床流态化和快速流态化等无气泡体系实现了“无气泡气固接触”. 其中快速流态化的研究成果享誉国内外, 他和李佑楚的研究团队通过大量实验数据归纳绘制了“流态化状态图”, 建立了快速流态化流动模型, 国际学术界称为Li-Kwauk模型^[14], 被广泛采用. “无气泡气固接触”理论于1990年获国家自然科学二等奖, 并于1992年由Science和Ellishorwood出版了《Fluidization Idealized And Bubbleless, With Applications》一书^[15], 总结了过去几十年的工作. 这本书系统阐述了防止气泡生成的“无气泡气固接触”理论与方法.

2.3 快速流化床中聚团的预判与实验发现和相转移理论

上世纪60年代末、70年代初, 催化剂改用了活性高很多的沸石, Kellogg公司首先将再生后催化剂的提升管用作催化裂化反应器, 将石油引入其下端, 实现了提升和反应的一体化. 提升管中的气固流动属不具气泡的快速流态化. 过程所郭慕孙和李佑楚的研究团队于70年代开始了对快速流态化的理论和实验研究. 实验发现快速床中的气体速度虽然已大大超过了颗粒的终端速度, 但床层压力降很大, 说明床中仍然存在大量颗粒物料, 并非稀相输送状态, 于是郭慕孙预判快速床中有颗粒团聚物存在, 提出了以颗粒聚团为核心的快速流态化流动模型Li-Kwauk模型^[14]. 随后郭慕孙又指导他的学生李静海进一步建立了以颗粒聚团为核心的描述快速流化床流动结构的能量最小多尺度相互作用模型^[16]. 虽然以颗粒聚团为核心的快速床模型已经建立并发表, 但国际学术界对快速流化床中是否存在颗粒聚团仍然存在争议, 需要有直接的实验验证. 郭慕孙又指导他的学生李洪钟、董元吉、夏亚沈进行实验验证, 采用自己研制的光导纤维探针插入快速床中对床轴径向局部结构进行拍摄, 成功拍摄到了颗粒聚团的照片^[17], 又进一步用双光纤探针测定了颗粒聚团的尺寸、运动速度和轴径向分布^[18]. 这一结果在国际会议及期刊发表后, 引起国际学术界的广泛关注, 消除了疑问, 认可了快速流化床中存在颗粒聚团的结论. 随后我们又提出了流化床随着气速的提高, 床层结构会发生结构改变和连续相与分散相发生转移的理论, 即低气速的鼓泡流化床中颗粒为聚集的连续相, 气体为气泡形式的分散相; 中气速的湍动流化床表现为颗粒聚团和气穴交互的混合体, 呈现一种过渡状态; 高气速下的快速流化床则发生了相转移, 即气泡消失, 气体变为连续相, 颗粒变为聚团形态的分散相.

2.4 气固流态化的散式化理论与方法

上世纪80年代后期到90年代, 郭慕孙与李洪钟指导学生研究如何抑制流化床中的气泡和颗粒聚团, 强化传递与反应, 提出了气固流态化的散式化理论和方法. 流化床中气、液、固三相物质运动相互作用的结果通常形成以气泡、液滴、聚团的尺寸与空间分布不均匀为特征的不均匀结构. 一般而言, 气泡、液滴、聚团的尺寸越小, 在连续介质中分散越均匀, 则相间接触界面越大, 越有利于传质、传热和化学反应. 影响结构的最主要因素是操作条件(包括温度、压力、气液固三相各自的流速与流向、稳态操作与动态操作等)与系统或设备条件(包括颗粒、流体的性质, 设备与内构件的结构与形状, 外力场的影响等). 为了抑制气泡与聚团的生成与长大,

使聚式流态化向散式流态化转变,郭慕孙与李洪钟^[19,20]提出了气固流态化的散式化理论与方法的研究课题,发表了一系列论文,并应用于工业流化床的优化.散式的理论与方法包括颗粒与添加组分设计(粒度、粒度分布、形状、表面状态、密度、添加组分)、流体设计(密度、黏度)、床型与内构件设计(快速床、下行床、多层浅床、锥形床、多孔挡板、百叶窗挡板、波纹式挡板、孔桨式挡板、环形挡体、锥形挡体等)、外力场设计(磁场、声场、振动场、超重力场等).

该项成果于 1999 年获得中国科学院自然科学一等奖.

2.5 预测流化床结构的 EMMS 模型

正确预测流化床的内部结构对正确预测其中的流动、传递和反应速率,实现过程的放大与调控,具有极其重要的意义.为了预测快速流化床的以颗粒聚团为核心的浓稀两相结构,郭慕孙指导学生李静海进行了系统的实验研究和理论分析,提出了能量最小多尺度作用模型(Energy-Minimization Multi-Scale model),简称 EMMS 模型^[16].该模型提出流体控制、颗粒控制、流体-颗粒相互协调的概念,认为在快速床中流体用于颗粒悬浮输送等能量最小,并以此作为系统的稳定性条件,与气体、固体各自的动量守恒、质量守恒方程一起求解,成功预测了反映快速床局部结构的稀相空隙度、密相空隙度、稀相与密相体积分数、稀相气速、密相气速、稀相颗粒速度、密相颗粒速度、聚团平均尺寸等 8 个参数,成为预测流化床结构的一种有效方法.先后获中科院自然科学一等奖和国家自然科学三等奖.现已形成了以“能量最小多尺度(EMMS)”原理为核心的理论体系,发现了 EMMS 原理对介尺度问题具有普适性,以成功应用于其他复杂系统,进一步发展为“介科学”^[21-24],具有更加广泛的应用前景.

2.6 流化床的构效关系理论

流化床的介尺度结构对“三传一反”具有直接的影响,但由于结构的时空变化复杂,预测十分困难,以往的研究不得不采取平均的方法而躲开结构的时空不均匀变化,但预测的结果偏差很大.随着计算技术的迅速发展及流化床结构预测理论的研究进展,使得预测结构与“三传一反”之间的关系成为可能.李静海领导的科研组率先开展了结构与“三传一反”关系的研究^[16,21-30].李静海、杨宁等^[25,30]首先采用分解-合成法研究了快速流化床流动结构与气固作用的曳力系数之间的关系.计算结果表明,在相同的操作条件下,气固两相流中气体和颗粒之间的相互作用的曳力系数,按照平均方法与按照考虑不均匀结构的多尺度方法计算所得结果之间存

在数量级的差别.如平均方法计算的曳力系数为 18.6,而多尺度结构方法的计算结果为 2.86,由此两种曳力系数进行 CFD(计算流体力学)模拟所得的流动形态大相径庭,而多尺度结构方法的结果更接近实际.可见传统的化学工程将不均匀结构拟均匀化是引起预测偏差和工程放大失败的根源之一,我们必须对结构问题予以足够的重视.结构不仅对动量传递有决定性影响,而且对质量传递、热量传递和化学反应同样会有决定性影响.李洪钟^[31-43]的研究团队研究了快速流化床、湍动流化床、鼓泡流化床和下行流化床的流动结构,分别建立了由动量守恒方程、质量守恒方程、热量守恒方程及公认的经验方程组成的结构参数模型,求解介尺度结构参数,然后采用对复杂系统进行分解与合成的研究方法,分别获得各种流化床的局部不均匀结构的曳力系数、传热和传质的传递系数,从而建立了局部结构与传递关系(Local Structure-Transfer Relation, LSTR)模型,将其引入 CFD 模拟,较准确地预测了各类流化床中的流动、传热、传质以及化学反应行为.流化床的结构-传递关系理论与 CFD 模拟相结合,必然会对工业流化床的设计、放大和优化操作起到关键的作用.

2.7 流化床的计算机模拟

20 世纪后期至今,由于基础实验等积累和计算机技术的迅速发展,计算机模拟成为化学工程领域的研究热点,它将化学工程从经验规则提高到模拟和量化分析的新水平.计算机模拟被认为是介于实验和理论之间的一种虚拟实验.借助于计算机和计算流体力学软件,流态化技术的研究也进入了一个快速发展的阶段,由实验为主的研究方法转变为实验、理论和计算机模拟三者并重的研究方法,它们之间相互促进,相互补充.

由于流态化过程是在流体的主导下进行的,流体的流动与“三传一反”是紧密耦合的,因此,“三传一反”问题通常可在流体力学的框架下联合求解.近 20 年来,CFD 及其相关学科的发展使得对复杂多相流动比较准确的量化描述成为可能.当前用于气固流化床数值模拟的数学模型主要有两流体模型(TFM)、颗粒轨道模型(DPM)和流体拟颗粒模型(PPM).颗粒轨道模型(DPM)和流体拟颗粒模型(PPM)的计算量巨大,目前还不能用来模拟大规模的工业流化床.两流体模型将颗粒也视为流体来处理,在微观足够大和宏观足够小的尺度上进行平均化,计算量较少,最具应用前景,但须解决其由于将微元的非均匀结构拟均匀化所带来的计算偏差大的问题.克服上述难题的有效途径应是能将预测局部构效关系的模型嵌入两流体模型中,由局部构效关系模型得到反映结构影响的微元曳力系数、传质系数和传热系

数,用于两流体模型的计算之中。目前过程所已有两流体模型与EMMS模型相结合、颗粒轨道模型与EMMS模型相结合以及两流体模型与LSTR模型相结合的研究工作,取得了可喜进展^[21-43]。

采用计算流体力学方法研究过程工业设备内的多相流体力学行为被认为是解决过程放大效应问题的有力手段^[44],也是认识流态化现象、揭示流动机理、发掘反应-流动-传递相互作用与匹配关系的不可或缺的手段。流化床结构的预测、优化调控以及规模放大的最终解决,无疑应当寄托于计算机的数值模拟和仿真。

2.8 微型流化床的提出与基础研究

流化床作为一类反应器的概念范畴通常对应于工业应用的大型反应器,因此广泛接受了流态化或流化床放大理论与技术的需求和挑战。通过反应器尺寸的微小化(Minimurization)而提出的微反应(Micro reaction)与微反应器(Micro reactor)的基础与应用研究在最近几十年的化工科学与技术发展历程中引起了极大关注。荷兰学者Potic等于2005年第一次从减少实验成本以及适应高热效应、高危险性、高压高温等特殊条件的角度,提出了将反应器尺寸微小化方法应用于气液流化床的思想,提出了微型流动床(Micro-fluid Bed)的概念并研究了直径数毫米的微型反应器中热水流化颗粒的流体动力学行为^[45]。同样在2005年,基于应用流化床开展气固反应测试与分析的技术需求,过程所研究人员独立首次明确提出了微型流化床(Micro Fluidized Bed)概念及开发气固反应微型流化床反应分析仪的技术思想^[46],并后来在Chem. Eng. Journal首次发表了气固微型流化床的流化特性论文^[47],引领了后来众多相关气固微型流化床及流态化的基础研究。研究团队也首次明确提出了微型流化床的定义问题,指出由于颗粒的存在难以应用微米或毫米等尺度的概念简单定义或界定微型流化床,他们通过研究发现:流化床的微小化在气固流动上带来的显著特征是气体的返混显著减少,因此界定微型流化床为“气体流动最大程度接近平推流的流化床”,且基于研究气体在微小型床中的返混行为,构建了微型流化的判据^[48]。

2.9 流态化专著

过程所建所以来,在郭慕孙院士的带领下,不断将流态化的研究成果加以归纳总结,撰写并出版了一系列的流态化专著,极大地丰富了流态化专业的知识宝库。主要专著如下:

《流态化技术在冶金中的应用》,郭慕孙,科学出版社,1958;

《流态化:垂直系统中均匀球体和流体的运动》,

郭慕孙,庄一安,科学出版社,1963;

《流态化浸取与洗涤》,郭慕孙,科学出版社,1979;

Fluidization—Idealized and Bubbleless, Kwauk M, Science Press/Ellis H, 1992;

Particle-Fluid Two-Phase Flow—Energy-Minimization Multi-Scale Method, Li J H, Kwauk M, Metallurgical Industry Press, 1994;

Fast Fluidization, Kwauk M, Academic Press, 1994;

《气固流态化的散式化》,李洪钟,郭慕孙,化学工业出版社,2002;

《流态化过程工程导论》,李佑楚,科学出版社,2008;

《流态化手册》,郭慕孙,李洪钟,化学工业出版社,2008;

Idealized and Bubbleless—Fluidization, Kwauk M, Li Y C, Science Press, 2008;

From Multiscale Modeling to Meso-Science, Li J H, Ge W, Wang W, et al, Berlin: Springer, 2013;

《解耦热化学转化基础与技术》,许光文,高士秋,于剑等,科学出版社,2016;

《气固流化床结构-传递关系理论及工业应用》,李洪钟,朱庆山,谢朝晖等,科学出版社,2018。

值得赞誉的是郭慕孙院士2000年80岁高龄时,与李洪钟院士共同主编巨著“流态化手册”,历经8年,2008年该部316万字的“流态化手册”出版,当年被评为国家新闻出版总署“三个一百”原创图书,2011年又获得中国新闻出版最高奖—第二届中国出版政府奖图书奖。

3 过程所在流态化工业应用方面的贡献

3.1 10万吨/年贫铁矿低温流态化磁化焙烧产业化示范工程

我国的难选铁矿流态化磁化焙烧研发始于1958年,在当年成立的中国科学院化工冶金所内设立了流态化研究室,专门从事我国低品位难选铁矿的流态化磁化焙烧研发工作,先后对鞍山赤铁矿、南京凤凰山赤铁矿、酒泉菱铁矿和镜铁矿、河北宣化鲕状赤铁矿、包头白云鄂博铁矿等进行过系统的实验室小试实验研究,并建立了5 t/d的实验室扩大实验装置,对各种铁矿石进行实验室扩大实验研究,如在装置上对白云鄂博矿进行了20多次扩大试验,Fe回收率达到89.66%^[49]。由于流态化磁化焙烧应用于鞍山赤铁矿、

南京凤凰山赤铁矿、酒泉菱铁矿和镜铁矿、包头白云鄂博铁矿等铁矿都取得很好的效果,流态化磁化焙烧技术因此获得国家科委支持,在鞍山矿山研究院建立了100 t/d的流化床磁化焙烧半工业试验装置.该系统于1966年初完成了安装和调试,先后对鞍山赤铁矿、酒钢镜铁矿、宣化鲕状赤铁矿等进行试验,也都取得良好的结果.如1966年5~11月针对酒泉粉矿进行了5次中试,约用粉矿1000 t,对TFe 38.78%的原矿,在552~570℃下流态化焙烧后磁选,所得精矿铁品位61.89%,尾矿含铁7.38%,铁回收率93.82%,扣除吹损8.2%,铁实际回收率86.1%.1966年11月以后,因文化大革命未能进行进一步的试验研究.

2000年以来,由于国内铁矿石供应持续紧张及国际铁矿石价格大幅攀升,通过磁化焙烧处理难选铁矿石又重新受到人们的重视,因流态化具有传热传质效率高、焙烧能耗低等突出优点,流态化磁化焙烧成为研究热点.

过程所朱庆山研究团队在原有流态化磁化焙烧研究积累的基础上提出的低温流态化磁化焙烧工艺^[50-52],通过过程强化将磁化焙烧温度降至450~500℃,完成了10万吨/年产业化示范.

来自粉碎机的铁矿粉为粗细颗粒的混合物料,粗细颗粒在反应器中需要不同的反应停留时间.为了满足粗细颗粒停留时间的要求,经实验采取了鼓泡与快速复合流化床,在相同还原气速条件下,粗颗粒在下部的鼓泡流化床中反应,细颗粒则在上部快速流化床中反应.针对我国大量难选铁矿高效磁化焙烧重大需求,在前述研究的基础上,在“十二五”国家科技支撑计划课题的支持下,开展了低品位复杂铁矿磁化焙烧工程示范研发,自主完成了10万吨级难选铁矿鼓泡-快速复合流化床磁化焙烧示范工程工艺与工程设计,包括各非标设备施工图设计、标准设备选型、控制系统设计、磨矿与烘干系统设备选型、与已有磁选系统的衔接、与土建设计的衔接,形成了复杂难选铁矿流态化磁化焙烧成套新工艺与技术.在此基础上与云南曲靖越钢控股集团公司合作,于2008年建成了10万吨级难选铁矿流态化磁化焙烧产业化示范工程.2012年在国家科技支撑计划课题的支持下,对该10万吨示范线进行了全面的整修与优化,同时解决了影响系统长期连续稳定运行的多个瓶颈问题,经过了仅一年整改和调试,该10万吨系统于2012年12月实现了连续稳定运行.运行结果表明,采用云南东川包子铺铁品位33%左右的褐铁矿,经该生产线磁化焙烧-磁选后,精矿铁品位提高到57%以上,铁回收率达到93%~95%,尾矿铁品位

降至8%以下,取得了非常好的焙烧选矿指标.更为重要的是实验室小试的研究结果在10万吨示范线上得到充分验证,证实磁化焙烧温度可降低至450℃,连续运行实测高炉煤气消耗约为300 Nm³/t原矿,折合标准煤36 kg.通过上述工程示范,初步形成了难选铁矿流态化磁化焙烧成套技术,具备了产业化推广的条件.

3.2 万吨级攀西钛铁矿流态化氧化-流态化还原工艺示范工程

流态化技术还被广泛应用于矿物加工过程.攀枝花-西昌地区的近100亿吨钒钛磁铁矿,因钙镁含量高无法采用先进的氯化工艺生产钛白和金属钛,采用酸浸法除钙镁时又出现粉化问题.中科院过程工程研究所经过实验室预研究^[53-57],决定采用先氧化使氧化钛变为具有三维网状结构的金红石型,在酸浸时不易粉化;然后还原使三价铁还原为二价铁,使物料形成孔隙,酸浸时酸液易浸入,为下一步酸浸除钙镁回收铁创造有利条件.

为了解决攀西钛精矿提质制备人造金红石难题,在前述研发的基础上,过程所2008年10月与攀枝花钢铁集团公司签订合作协议,以“交钥匙工程”的形式承担了万吨级攀西钛铁矿流态化氧化-流态化还原焙烧示范工程的设计、委托加工、安装及调试工作^[58-60].历时4年多自主设计和建造了1.5万吨/年钛铁矿流态化氧化-流态化还原示范工程,该示范工程从2011年10月起实现了连续稳定运行.运行结果表明,钛铁矿的氧化率和还原率都超过90%,焙烧钛铁矿浸出产品粉化率<1%.攀钢集团公司于2012年1月组织专家对该示范工程进行了验收,验收结论为:“由中科院过程所承包的高品质富钛料工艺开发与设备研制,经考核,设计及功能均达到要求,质量优良”.从而突破了攀西钒钛磁铁矿利用的重大瓶颈,为攀钢正在建设的10万吨/年氯化钛白生产线及未来攀西钒钛磁铁矿利用提供了基础及技术支撑.

3.3 流化床煤快速低温热解(煤拔头)

煤是由水分、挥发分、灰分及固定碳等多种物质构成的混合物.煤经过各种热化学反应(如气化、液化、热解和燃烧等)可以得到热能、电能或化学品.煤炭不仅是重要的能源,还是重要的资源.直接燃烧利用方式将燃料中的碳和氢全部氧化释放热能,生产电能,造成资源极大浪费.1989年郭慕孙在我国率先提出低阶煤燃烧或气化前,先经低温热解将其中的挥发组分提取,进一步制备油气燃料和化学品的分级综合利用方案,称为“煤拔头”^[61].他随后于1995年提出具体的“煤拔头工艺”^[62],2004年进一步提出“煤拔头

三快(快速热解、快速分离、快速冷凝)工艺方案”。

过程所自20世纪90年代开始,对煤热解技术的基础理论、工艺和设备等方面进行了系统研究,获得了国家科技部863和973项目以及中科院战略先导项目的支持。采用循环流化床燃烧反应器耦合下行床热解反应器以实现煤拔头工艺系统的集成。煤首先加入下行床热解反应器中,与来自流化床燃烧室的高温循环灰混合,实现快速热解,热解后产生的热解气经激冷得到液体焦油和热解煤气,煤解后产生的半焦与循环灰一起返回燃烧室燃烧产生热量,从而实现在燃煤供热或发电的同时联产焦油和热解煤气。中国煤炭资源中高挥发分的低阶煤占80%以上,包括约13%的褐煤、42%的次烟煤和33%的烟煤。采用煤拔头工艺可以在燃用低阶煤的同时生产焦油和燃气,其能效可提高10%以上^[61]。先后建立了煤处理量8和30 kg/h的耦合提升管燃烧的下行床热解拔头实验装置;在廊坊基地配套建成10 t/d的下行床热解器中试平台并进行了热态实验。对不同品种低阶煤的实验结果表明,煤拔头工艺的焦油产率为6%~10%,热解煤气产率为8%~12%,且甲烷含量较高(28%~50%),充分体现了低阶煤多联产工艺的可行性。该技术已于2016年在山西10万吨/年低阶煤煤空气气化装置上得到工业应用,用于增加低阶煤煤气的热值和产生工业用蒸汽。

煤拔头工艺研究已有大量学术文章发表,核心技术也已获得了40余项国家发明专利和国际专利^[63-65],包含了主要相关研究成果的专著《解耦热化学转化基础与技术》也于2016年由科学出版社出版。

3.4 千吨级流化床多钒酸铵还原制三氧化二钒产业化示范工程

2007年过程所朱庆山课题组与攀枝花钢铁集团公司合作开展了千吨级流化床多钒酸铵(APV)还原制三氧化二钒(V_2O_3)产业化示范工程,以替代从德国引进的回转窑工艺^[66,67]。直径为700 mm的流化床内设有多层横向多孔挡板的内构件,以破碎气泡,强化气固接触,减少颗粒返混。由于是放热反应,床内加设了可以向下自由膨胀的垂直指状列管式换热器。床底采用风帽式气体分布板。预计单台设备的产能可由回转窑的最高1000吨/年大幅度提高10倍以上,还原温度可从回转窑的900℃降低至800℃,反应时间从2 h降低至20 min,能耗可降低30%。该流态化工艺装置完成了72 h热态试车,实现了连续正常运转,物料在整个工艺装置中运行通畅,APV处理量10 t,得到 V_2O_3 粗颗粒产品6.1 t,细颗粒产品2 t。 V_2O_3 粗颗粒及细颗粒产品的品位均达到67.5%(理论值68%),比目前回转窑生产的产

品品位(<64%)提高了3.5%。

3.5 20万吨/年氧化锰矿流态化还原产业化示范工程

低品位复杂矿产资源的高效清洁利用一直是国家重大战略。我国电解金属锰产量世界第一,但面对其传统原料(碳酸锰)日趋枯竭以及可替代资源(氧化锰矿)多为贫矿的窘境,需要将二氧化锰还原为一氧化锰才可用于电解制锰。如何大规模高效还原该类低品位矿产资源以获得较好的经济性已成为电解锰行业升级改造的关键所在。过程所朱庆山的研究团队以我国特色锰矿资源利用作为切入点,针对一直未获突破的氧化锰矿大型化高效还原技术,利用流态化反应器的连续化、低能耗和高效化等优势特点,在氧化锰矿还原动力学、粗细颗粒停留时间调控、内构件流态化过程强化、焙烧反应器放大等系统研究的基础上,与前期积累的流态化矿物焙烧关键工业技术相结合,采用了具有横向水平百叶窗式内构件的方形鼓泡流化床,用以破碎气泡,强化气固接触;内设纵向折流挡板,使流态化物料在床中如同河流形成水平折流运动,用以改善颗粒物料的停留时间分布。经设计形成了氧化锰矿流态化低温高效还原成套新技术^[68-70]。通过与北京九台集团进行资本合作,我所于2013年底在云南省文山州启动了20万吨/年氧化锰矿流态化还原产业化示范工程,经过两年多的设计、建设和调试,项目于2016年4月实现了全系统达产稳定运行,产品还原率达到了95%的合同约定指标,过程综合能耗低于110 kgce/t原矿(较传统工艺降低30%),并顺利通过企业验收,正式转入生产运营阶段。根据生产线实际经济性分析,项目可实现年处理锰矿20万吨,年产值1.4亿元,年利税2000多万元。该生产线的建成投产标志着过程所流化床反应器大型化应用技术的日臻完善,并对推动我国低品位矿产资源高效清洁利用、引领锰矿加工行业技术升级、支撑电解锰及相关锰产业可持续发展,均具有显著的经济、环境和社会效益。该项目入选2016年度“中国科学院科技成果转移转化亮点工作”以及云南省“文山州恢复建设20周年”示范工程。

3.6 千吨/年煤系高岭土快速循环流态化煅烧工艺

高岭土是一种非常重要的工业基础原料,广泛应用于陶瓷、造纸、涂料、橡胶、塑料、建材、催化剂等60多个工业部门。我国天然高岭土储量14.68亿吨,长期开发使其资源日渐枯竭;而煤田伴生的煤系高岭土资源极其丰富,远景储量约100亿吨,主要产地有内蒙、山西、陕西等大煤田。我国煤系高岭土储量丰富,矿层稳定,便于开采,其品位超过天然高岭土,但由于煤系高岭土中含碳较高不能直接应用于陶瓷、造

纸、涂料等行业,除去煤系高岭土中的碳是其高值化利用的关键。

煤系高岭土是一种与煤田伴生的火山灰沉积蚀变而形成的夹矸型硬质高岭岩,主要成分为高岭石、碳和有机质。由于煤系高岭土是沉积型硬质高岭岩,其中伴生的碳和有机质不易除去。煤系高岭土(岩)首先通过破碎、研磨变成微米级的细粉,然后煅烧才有可能彻底去除其中的碳和有机质。

对于微细粉煅烧,与固定床和移动床相比,流化床具有传热、传质快且温度场均匀的特点,它大幅度提高了煅烧炉的热效率和生产效率,可有效地避免煅烧产物“过烧”和“欠烧”,为此过程所李佑楚和卢旭晨的研究团队在实验室研究的基础上,于 2001~2004 年与内蒙古冶金研究院合作,在内蒙古呼和浩特市如意经济技术开发区成功地开发了 1000 吨/年煤系高岭土快速循环流态化煅烧工艺^[71-73]。为了充分利用热量,该工艺在快速循环流化床煅烧炉的基础上采用了四级气固旋风预热和三级气固旋风冷却。旋风式气固换热器的传热效率高,每级换热器均可接近热平衡。旋风换热器具有气固换热和气固分离的双重作用,使工艺简化,而且流动阻力小,动能消耗低,在粉料气固换热中显示出突出的优势。

3.7 5 万吨/年煤/生物质低焦油流化床两段气化应用工程

目前,国内运行有近万台两段固定床气化炉用于生产工业燃气,存在着单台生产规模小、放大困难、仅能使用块状原料(20 mm 以上)、碳转化率低、焦油/酚水污染严重等难题,亟待技术突破。流态化气化技术能利用粒径小于 15 mm 的原料生产工业燃气,可显著降低原料成本、大幅减少焦油和酚水产生,代表工业燃气生产技术的发展方向。近年来,已经有空气常压鼓泡流化床气化(FBG)、循环流化床气化(CFBG)技术应用于化工、冶金、建材、陶瓷等行业的工业燃气生产,然而还存在着焦油含量高、气体净化困难等难题,尤其针对低劣煤和生物质原料。

基于此,过程所许光文研究团队开发了流化床两段气化技术^[74,75]。基于反应解耦思路,将气化过程分为原料热解和半焦气化反应过程,并分别在流化床热解器和输送床气化炉中进行,以充分利用气化炉中的高温、有氧环境和半焦对焦油重整/裂解的催化作用而深度脱除焦油,实现焦油彻底脱除和气体品质显著提升^[76]。通过大量实验室基础研究^[77-79],发现了热态原位半焦对焦油的显著催化性能,揭示了其催化机理;利用 1000 吨/年(煤)中试装置^[80]验证了流化床两段气化工艺深度脱除焦油和生成高品质工业燃气的可行性;在上述研究

的基础上,针对高含水工业生物质残渣,分别于 2014 年和 2016 年将该技术应用于仲景宛西制药股份有限公司的 1 万吨/年中药渣能源化应用工程和山东步长制药有限公司的 5 万吨/年中药渣能源化应用过程(均由山东百川同创能源有限公司承建),生产低焦油工业燃气,替代部分天然气应用燃气锅炉,生产制药过程需要的蒸汽^[81,82]。2016 年 4 月国家气体产品质量监督检验中心对 1 万吨/年应用工程进行现场测试,旋风出口处工业燃气中的焦油含量低于 50 mg/Nm³,有效解决了生物质气化焦油生成多的难题,达到了国际领先水平,推动了生物质气化技术的升级发展。

3.8 6 万吨/年工业生物质废物低 NO_x 双流床解耦燃烧应用工程

工业生物质废物是轻工行业生产、加工过程中副产的生物质残渣或过程残渣,如酒糟、醋糟、药渣、酱渣等,具有产量大(我国约 3 亿吨/年)、排放集中、富含纤维素和半纤维素、干基热值较高(3000~4000 kcal/kg)等资源属性,是重要的生物质资源和能源;另一方面,由于其高含水(60% 以上,收到基)、高含氮(3%~8%,干基)、富含有机物、易腐烂、气味难闻等特点,是重要的环境污染源,亟待清洁化利用。此外,轻工行业对蒸汽的需求量大,用轻工残渣替代煤/天然气生产蒸汽,对行业的节能减排和绿色发展具有重要意义。

针对现有的链条炉和循环流化床等直接燃烧工艺存在的单台处理量小、燃烧效率和能源利用率低、NO_x 排放高、原料含水要求低(20% 以下)等技术问题,过程所许光文研究团队开发了双流化床解耦燃烧工艺^[83]。利用反应解耦方法,将燃烧过程分为燃料干燥/热解和半焦燃烧两个反应阶段,并分别在流化床热解器和提升管燃烧器中进行,即燃料在流化床热解器中干燥、热解,半焦进入提升管底部稳定燃烧,热解气和焦油进入提升管中部,形成燃气再燃并发挥提升管中半焦的还原作用共同抑制 NO_x 生成^[84,85]。基础研究表明,热解产物中焦油具有极高的还原 NO_x 的活性和能力^[86,87],为过程集成和优化提供了科学基础。该技术的首套 6 万吨/年白酒糟解耦燃烧工程于 2015 年 1 月在泸州老窖股份有限公司建成,同年 6 月连续运行,生产过程蒸汽^[88]。与直接燃烧相比,双流化床解耦燃烧可处理含水 35% 的原料,降低 NO_x 排放 70% 左右。2016 年 12 月,国家气体产品质量监督检验中心现场测试的 NO_x 排放浓度为 50 ppm。2017 年 5 月组织专家进行技术鉴定,结论为国际领先。目前,配合泸州市白酒产业园区的 20 万吨/年白酒糟解耦燃烧二期工程将于 2019 年底建成,成为单

套能力最大的白酒糟能源化装置。基于流态化和反应解耦的工业生物质废物解耦燃烧对高含水、含N生物质废物具有显著的优势，是推动轻工清洁生产的有效技术。

3.9 微型流化床反应器分析及应用

反应特性及动力学分析是化学反应工程研究的重点，是化工、热能、材料、能源、冶金等领域涉及化学反应研发工作的起点和关键。一直沿用的热重和差热分析方法和仪器要求预先设定样品，由慢速程序升温启动反应，属于典型的非等温反应分析方法，对类似燃料热解等快速反应及热不稳定物质反应的适应性较差，且其反应池受气体扩散的影响严重。基于此，过程所许光文等^[46]于2005率先提出了开发微型流化床气固反应分析仪的技术思想。利用微型流化床，耦合微量样品在线脉冲进样和在线气体快速检测技术，分析仪可在最小化外部扩散影响的条件下实现反应微分化；同时使气相生成物近似平推流通过反应器，延迟最小，保障反应信息的准确捕捉；在线供给试样与床料颗粒快速混合，实现试样颗粒快速加热及其反应的等温微分特性^[89,90]。

经过十余年的不懈努力，已成功开发了具有在线饲样、颗粒试样在线采取、气体产物在线检测、串级反应解耦及适用于水蒸气等复杂气氛的多种流化床反应分析仪(Micro Fluidized Bed Reaction Analyzer, MFBRA)，形成了系列仪器产品^[91]。至今，相关仪器已成功应用于煤/生物质快速热解^[92,93]、半焦CO₂/水蒸气气化^[94-96]、矿石低扩散还原^[97]、Ca(OH)₂吸收CO₂^[98]、甲醇气相羰基化^[99]、原生半焦气化/燃烧^[100]等众多气固化学反应，获得了利用热重分析仪难以实现的反应特性、反应机理及动力学数据。微型流化床反应分析仪已对国内外数十家大学和科研院所销售了30余台/套，包括韩国SK公司、东南大学、重庆大学、北京科技大学、新疆大学、河南省科学院、兖矿集团等，测试分析了化工、冶金、材料、能源等领域的众多气固反应，充分证明了MFBRA系列仪器具有等温微分、适合快速复杂反应和热不稳定物质、最小化扩散抑制、实现在线颗粒采样和串级反应解耦等特点及功能。中国科学院鉴定认为：该仪器及方法为国内外首创、创新性强。目前，已经申请专利十余项，获中国分析测试协会科学技术奖一等奖(2010年)、第八届中国国际科学仪器及实验室装备展览会自主创新金奖、第十二届中国国际科学仪器及实验室装备展览会自主创新金奖、中国专利优秀奖(2017年)。实际上，MFBRA与热重分析相互补充，分别提供等温微分和非等温微分两种气固相反应分析方法和仪器，具有广阔的应用前景。

3.10 流化床计算机模拟的工业应用

在流化床计算机模拟工业应用方面，过程所李静海和葛蔚领导的研究团队利用其多年的理论基础及强大的模拟计算能力，目前已参与到十余家世界500强企业的研发过程，其中包括中石化、中石油、宝钢、神华等国内领军企业和壳牌、英国石油、道达尔、巴斯夫、通用电气、阿尔斯通、法国电力、联合利华、必和必拓等跨国产业巨头。如为中石化的多产异构烷烃(MIP)工艺的放大完善与推广提供了长期多方面的模拟合作，对操作流域、气体和颗粒分布器优化等提出了非常有价值的设计依据，模拟的MIP再生器的直径为6 m，总高达47 m。对宝钢的炉顶布料工艺进行了优化，得到的新布料矩阵能实现中心加焦，两边炉料均匀分布，能有效地抑制并罐布料的不均匀性，在保证高炉正常运行的情况下，焦比降低了1.5%~2%，年增经济效益有望达6000万元。同时为中科院煤先导专项中的多项工艺与设备的开发与优化提供了系统的服务，有力促进了DMTO等工艺的完善与扩展，模拟的DMTO装置中相关反应器的直径最大达到了10.5 m，总高为38.2 m^[101-103]。

3.11 过程所流态化技术的其他工业应用

在过去的60年间，过程所的科研人员面向国民经济主战场，不断将流态化技术推向工业应用，除了上述工业应用成果以外，还有如下应用成果：“化工冶金中的散式流态化”、“阿尔巴尼亚红土矿还原焙烧-氨浸-氢还原湿法提镍钴新流程的试验”、“两相流态化磁化焙烧贫铁矿”、“从低品位铜钴氧化铁矿中提取铜钴”，“流态化气体还原铁磷制铁粉”获得中科院重大成果奖。

4 结语

中国科学院过程工程研究所1958年创建至今60年来，在党的正确领导下，坚持面向世界科技前沿、面向国家重大需求、面向国民经济主战场的办院方针，经过几代人的艰苦奋斗，砥砺前行，从单学科的化工冶金研究所发展为化工、冶金、材料、生化、能源等多学科的过程工程研究所，在应用基础研究和工业应用两方面都取得了一系列重要成果。尤其在流态化科技领域，在已故所长郭慕孙院士的带领下，过程所的流态化理论及工业应用均处于国际领先水平。理论方面如郭慕孙院士提出的广义流态化理论和无气泡气固接触理论、李静海院士提出的EMMS方法和介科学理论；工业应用方面如10万吨/年贫铁矿低温流态化磁化焙烧产业化示范工程、20万吨/年氧化锰矿流态化还原产业

化示范工程、煤的流态化低温热解(煤拔头)产业化示范工程、6 万吨/年生物质废物低 NO_x 双流化床解耦燃烧及 5 万吨/年生物质废物低焦油两段气化应用工程、中石化 MIP 循环流化床技术的计算机模拟放大等均具有明显的技术先进性和引领性, 在国内外产生了巨大影响。值此庆祝过程所创建 60 周年之际, 让我们继承和发扬我所老一辈科学家的敬业、团结、求实、创新的科学精神, 多出成果, 多出人才, 为实现我国两个一百年的奋斗目标和中华民族伟大复兴的中国梦做出更大的贡献。

致谢 本文撰写过程中得到葛蔚、宋文立、卢旭晨、邹正和许光文提供的资料, 使本文得以顺利完成。谨表诚挚的感谢。

参考文献

- [1] Wilhelm R H, Kwauk M. Fluidization of solid particles [J]. Chem. Eng. Progr., 1948, 44(3): 201–218.
- [2] Brown G G. Unit operations, chapter 20, fluidization of solids [M]. Wiley, 1950.
- [3] Hoover L H, Hoover H. De re metallica [M]. Original Latin version published in 1556. Translated by Hoover H C and Hoover L H in 1912. New York: Dover Publications, Inc., 1950.
- [4] Song Y X. Tian Gong Kai Wu (天工开物) 1637 [C]//Xia Y Q, Guo C. 100 famous books from ancient times (传世名著百部), Vol. 6. Beijing: Blue Sky Press, 1998.
- [5] Kwauk M, Li H Z. Handbook of fluidization [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 1–3.
- [6] Chen J, Cao H. Catalytic cracking technology and engineering, chapter 1 introduction, section 1, development history of catalytic cracking [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1995: 1–29.
- [7] Jahnig C E, Campbell D L, Martin H Z. History of fluidized solids development at EXXON [C]//Grace J R, Matsen J M. Fluidization. Plenum Press, 1980: 3–24.
- [8] Squires A M, Kwauk M, Avidan A A. Fluid beds: at last, challenging two entrenched practices [J]. Science, 1985, 230(4732): 1329–1337.
- [9] Squires A M. The story of fluid catalytic cracking: the first circulating fluid bed [C]//Basu P. Circulating fluidized bed technology. Pergamon, 1986: 1–19.
- [10] Squires A M. Origin of the fast fluid bed [C]//Kwauk M. Fast fluidization. volume 20 of advances in chemical engineering. Cambridge (Massachusetts): Academic Press, 1994: 1–37.
- [11] Chen J W, Cao H, Liu T. Catalyst regeneration in fluid catalytic cracking [C]//Kwauk M. Fast fluidization, volume 20 of advances in chemical engineering. Cambridge (Massachusetts): Academic Press, 1994: 389–420.
- [12] 李洪钟, 郭慕孙. 回眸与展望流态化科学与技术 [J]. 化工学报, 2013, (1): 52–62.
Li H Z, Kwauk M. Review and prospect of fluidization science and technology [J]. J. Chem. Ind. Eng. (China), 2013, (1): 52–62.
- [13] Kwauk M. Generalized fluidization—I. steady-state motion [J]. Scientia Sinica, 1963, 12(4): 587–612.
- [14] Li Y C, Kwauk M. The dynamics of fast fluidization fluidization [C]//Grace J R, Matsen J M. Fluidization plenum. 1980: 537–544.
- [15] Kwauk M. Fluidization—idealized and bubbleless [M]. Beijing: Science Press, New York: Ellis Horwood, 1992.
- [16] Li J H, Kwauk M. Particle-fluid two-phase flow the energy-minimization multi-scale method [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994.
- [17] Li H Z, Xia Y S, Tung Y J, et al. Micro-visualization of clusters in a fast fluidized bed [J]. Powder Technol., 1991, 66(3): 231–235.
- [18] Li H Z, Zhu Q Z, Liu H, et al. The cluster size distribution and motion behavior in a fast fluidized bed [J]. Powder Technol., 1995, 84(3): 241–246.
- [19] Li H Z, Kwauk M. Particulation of gas solids fluidization [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [20] Li H Z, Lu X S, Kwauk M. Particulation of gas-solids fluidization [J]. Powder Technol., 2003, 137(1): 54–62.
- [21] Li J H, Huang W L, Chen J, et al. Mesoscience based on the EMMS principle of compromise in competition [J]. Chem. Eng. J., 2018, 333: 327–335.
- [22] Li J H, Ge W, Wang W, et al. From multiscale modeling to meso-science [M]. Berlin: Springer, 2013.
- [23] Li J H, Ge W, Wang W, et al. Focusing on mesoscales: from the energy-minimization multiscale model to mesoscience [J]. Curr. Opin. Chem. Eng., 2016, 13: 10–23.
- [24] Li J H. Approaching virtual process engineering with exploring mesoscience [J]. Chem. Eng. J., 2015, 278: 541–555.
- [25] Yang N, Wang W, Ge W, et al. CFD simulation of concurrent-up gas-solid flow in circulating fluidized beds with structure-dependent drag coefficient [J]. Chem. Eng. J., 2003, 96(1): 71–80.
- [26] Li J H, Zhang X, Zhu J, et al. Effects of cluster behavior on gas-solid mass transfer in circulating fluidized bed [C]//Fan L, Knowlton T. Fluidization IX. New York: Engineering Foundation, 1998: 405–412.
- [27] Wang L N, Li J H. Multi-scale mass transfer model and experiments for circulating fluidized beds [C]//Kwauk M, Li J H, Yang W. Fluidization X. New York: United Engineering Foundation, 2001: 533–540.
- [28] Dong W G, Wang W, Li J H. A multiscale mass transfer model for gas-solid riser flows: Part 1—sub-grid model and simple tests [J]. Chem. Eng. Sci., 2008, 63(10): 2798–2810.
- [29] Dong W G, Wang W, Li J H. A multiscale mass transfer model for gas-solid riser flows: Part II—sub-grid simulation of ozone decomposition [J]. Chem. Eng. Sci., 2008, 63(10): 2811–2823.
- [30] 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]. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43(18): 5548–5561.
- [31] Hou B L, Li H Z. Relationship between flow structure and transfer coefficients in fast fluidized beds [J]. Chem. Eng. J., 2010, 157(2/3): 509–519.
- [32] Hou B L, Li H Z, Zhu Q S. Relationship between flow structure and mass transfer in fast fluidized bed [J]. Chem. Eng. J., 2010, 163(1/2): 108–118.
- [33] Hou B L, Tang H L, Zhang H Y, et al. Experimental and theoretical investigation of mass transfer in a circulating fluidized bed [J]. Chem. Eng. Sci., 2013, 102: 354–364.
- [34] Hou B L, Wang X, Zhang T, et al. A model for improving the

- Euler-Euler two-phase flow theory to predict chemical reactions in circulating fluidized beds [J]. *Powder Technol.*, 2017, 321: 13–30.
- [35] Lv X L, Li H Z, Zhu Q S. Simulation of gas-solid flow in 2D/3D bubbling fluidized beds by combining the two-fluid model with structure-based drag model [J]. *Chem. Eng. J.*, 2014, 236: 149–157.
- [36] Lv X L, Li H Z, Zhu Q S, et al. The experiment and simulation of mass transfer in bubbling fluidized beds [J]. *Powder Technol.*, 2016, 292: 323–330.
- [37] Yang S, Li H Z, Zhu Q S. Experimental study and numerical simulation of baffled bubbling fluidized beds with Geldart A particles in three dimensions [J]. *Chem. Eng. J.*, 2015, 259: 338–347.
- [38] Yang S, Peng L, Liu W M, et al. Simulation of hydrodynamics in gas-solid bubbling fluidized bed with louver baffles in three dimensions [J]. *Powder Technol.*, 2016, 296: 37–44.
- [39] Liu W M, Li H Z, Zhu Q S, et al. A new structural parameters model based on drag coefficient for simulation of circulating fluidized beds [J]. *Powder Technol.*, 2015, 286: 516–526.
- [40] Liu W M, Yang S, Li H Z, et al. A transfer coefficient-based structure parameters method for CFD simulation of bubbling fluidized beds [J]. *Powder Technol.*, 2016, 295: 122–132.
- [41] Zou Z, Li H Z, Zhu Q S, et al. Experimental study and numerical simulation of bubbling fluidized beds with fine particles in two and three dimensions [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52(33): 11302–11312.
- [42] Chen J, Li H Z, Lv X L, et al. A structure-based drag model for the simulation of Geldart A and B particles in turbulent fluidized beds [J]. *Powder Technol.*, 2015, 274: 112–122.
- [43] Wang Y C, Zou Z, Li H Z, et al. A new drag model for TFM simulation of gas-solid bubbling fluidized beds with Geldart-B particles [J]. *Particuology*, 2014, 15: 151–159.
- [44] Office of Industrial Technology, Department of Energy US. Vision 2020: Technology roadmap for computational fluid dynamics [R]. 1999.
- [45] Potic B, Kersten S, Hoef M, et al. Fluidization with hot compressed water in micro-reactors [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2005, 60(22): 5982–5990.
- [46] 许光文. 微型流化床反应动力学分析仪(课题号 Y2005014) [E]. 中国科学院仪器研制项目, 2005.
- [47] Liu X, Xu G W, Gao S Q. Micro fluidized beds: wall effect and operability [J]. *Chem. Eng. J.*, 2008, 137 (2): 302–307.
- [48] Geng S, Han Z, Xu G W, et al. Conditioning micro fluidized bed for maximal approach of gas plug flow [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 351: 110–118.
- [49] Kwauk M. Fluidized roasting of oxidic Chinese iron ores [J]. *Scientia Sinica*, 1979, 22(11): 1265–1291.
- [50] 朱庆山, 谢朝晖, 李洪钟, 等. 对难选铁矿石粉体进行磁化焙烧的工艺系统及焙烧的工艺: CN101386908 [P]. 2007–09–11.
- [51] 朱庆山, 李洪钟, 李佑楚, 等. 一种煤炭气化-贫铁矿磁化焙烧耦合工艺及装置: CN101191149 [P]. 2006–11–22.
- [52] 朱庆山, 李洪钟. 难选铁矿流态化磁化焙烧研究进展与发展前景 [J]. *化工学报*, 2014, (7): 2437–2442.
- Zhu Q S, Li H Z. Status quo and development prospect of magnetizing roasting via fluidized bed for low grade iron ore [J]. *Chem. Ind. Eng. (China)*, 2014, (7): 2437–2442.
- [53] 张溅波. 攀枝花钛铁矿氧化还原中的物相和形貌变化及其对盐酸浸出的影响机理 [D]. 北京: 中国科学院大学, 中国科学院过程工程研究所, 2014.
- [54] Zhu Q S, Zhang J B, Li H Z. Influence of phase and microstructure on the rate of hydrochloric acid leaching in pretreated Panzhihua ilmenite [J]. *Particuology*, 2014, 14: 83–90.
- [55] Zhang J B, Zhu Q S, Xie Z H, et al. Influence of redox pretreatment on the pulverization of Panzhihua ilmenite during hydrochloric acid leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 226–233.
- [56] Zhang J B, Zhang G, Zhu Q S, et al. Morphological changes and reduction mechanism for the weak reduction of the preoxidized Panzhihua ilmenite [J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2014, 45(3): 914–922.
- [57] Zhang J B, Zhu Q S, Xie Z H, et al. Morphological changes of Panzhihua ilmenite during oxidation treatment [J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2013, 44(4): 897–905.
- [58] 朱庆山, 程晓哲, 谢朝晖, 等. 钛铁精矿流态化氧化/还原焙烧改性的系统及焙烧工艺: CN103031432A [P]. 2011–09–30.
- [59] 朱庆山, 谢朝晖, 李洪钟, 等. 钛铁精矿氧化焙烧-还原焙烧系统及焙烧工艺: CN103031431A [P]. 2011–09–30.
- [60] 朱庆山, 谢朝晖, 李洪钟, 等. 一种钛铁精矿流态化氧化焙烧-流态化还原焙烧系统及焙烧工艺: CN103031433A [P]. 2011–09–30.
- [61] 郭慕孙. 煤拔头工艺[C]//中国科学院第九次院士大会报告汇编. 北京: 科学出版社, 1998.
- [62] 姚建中, 郭慕孙. 煤炭拔头提取液体燃料新工艺 [J]. *化学进展*, 1995, (3): 205–208.
- Yao J Z, Kwauk M. A new process of coal topping for extracting liquid fuels [J]. *Prog. Chem.*, 1995, (3): 205–208.
- [63] 宋文立, 林伟刚, 姚建中, 等. 一种生产轻质焦油的热解装置及方法: CN102839001A [P]. 2011–06–20.
- [64] 高士秋, 许光文, 周琦, 等. 一种固体燃料的多段分级热解气化装置及方法: CN102465043A [P]. 2011–01–26.
- [65] 宋文立, 李俊峰, 李静海, 等. 基于固体燃料热解和半焦燃烧的分级混合发电系统及方法: CN102261271A [P]. 2011–05–31.
- [66] 朱庆山, 杨海涛, 范川林, 等. 一种提纯制备高纯五氧化二钒粉体的系统及方法: CN105984896A [P]. 2015–01–30.
- [67] 范川林, 朱庆山, 牟文恒, 等. 一种生产高纯五氧化二钒粉体的系统及方法: CN105984897A [P]. 2015–01–30.
- [68] 朱庆山, 李洪钟, 谢朝晖. 一种低品位氧化锰矿流态化还原焙烧的系统及方法: CN104878193A [P]. 2015–05–13.
- [69] 朱庆山, 李洪钟, 谢朝晖. 一种低品位二氧化锰矿流态化还原的系统及方法: CN104894366A [P]. 2015–05–13.
- [70] 张涛, 朱庆山, 唐海龙, 等. 一种粉状氧化锰矿流态化低温还原装置及还原方法: CN102363837A [P]. 2011–11–14.
- [71] 李佑楚, 卢旭晨. 超细高岭土煅烧用的快速循环流态化煅烧炉: CN200320100035.X [P]. 2005–01–05.
- [72] 李佑楚, 卢旭晨. 超细高岭土的快速循环流态化煅烧方法及其设备: CN03154421.5 [P]. 2005–03–30.
- [73] 李佑楚, 黄长雄, 卢旭晨, 等. 煤系高岭土及其快速悬浮煅烧新工艺 [J]. *非金属矿*, 2000, (3): 25–27.
- [74] 许光文, 汪印, 曾玺, 等. 一种用于宽粒径分布燃料的两段气化方法及其气化装置: CN102703131 A [P]. 2012–10–03.
- [75] Xu G W, Murakami T, Suda T, et al. Two-stage dual fluidized bed gasification: its conception and application to biomass [J]. *Fuel Process. Technol.*, 2009, 90(1): 137–144.
- [76] Zhang J, Wang Y, Dong L, et al. Decoupling gasification: approach principle and technology justification [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(12): 6223–6232.

- [77] Zeng X, Wang Y, Yu J, et al. Gas upgrading in a downdraft fixed-bed reactor downstream of a fluidized-bed coal pyrolyzer [J]. *Energy Fuels*, 2011, 25(11): 5242–5249.
- [78] Zeng X, Wang F, Xu G W, et al. Pilot verification of a low-tar two-stage coal gasification process with a fluidized bed pyrolyzer and fixed bed gasifier [J]. *Appl. Energy*, 2014, 115: 9–16.
- [79] Liu S, Wang Y, Xu G W, et al. Fundamentals of catalytic tar removal over *in situ* and *ex situ* chars in two-stage gasification of coal [J]. *Energy Fuels*, 2014, 28(1): 58–66.
- [80] 孙延林, 曾玺, 王芳, 等. 低阶碎煤流化床两段气化中试试验 [J]. *煤炭学报*, 2017, 42(5): 1297–1303.
- [81] Zeng X, Dong Y, Wang F, et al. Fluidized bed two-stage gasification process for clean fuel gas production from herb residue: fundamentals and demonstration [J]. *Energy Fuels*, 2016, 30(9): 7277–7283.
- [82] Zeng X, Shao R, Wang F, et al. Industrial demonstration plant for the gasification of herb residue by fluidized bed two-stage process [J]. *Bioresour. Technol.*, 2016, 206: 93–98.
- [83] 姚常斌, 董利, 李强, 等. 一种高含水固体废弃物的解耦燃烧方法和装置: CN102297431 A [P]. 2011–12–28.
- [84] Zhang J, Wu R, Xu G W, et al. Technical review on thermochemical conversion based on decoupling for solid carbonaceous fuels [J]. *Energy Fuels*, 2013, 27(4): 1951–1966.
- [85] Yao C B, Dong L, Xu G W, et al. Fluidized bed pyrolysis of distilled spirits lees for adapting to its circulating fluidized bed decoupling combustion [J]. *Fuel Process. Technol.*, 2011, 92(12): 2312–2319.
- [86] 杨武, 汪印, 许光文, 等. 沉降炉中生物质热解产物的脱硝特性 [J]. *过程工程学报*, 2013, 13(2): 191–196.
- [87] Song Y, Wang Y, Xu G W, et al. Reduction of NO over biomass tar in micro-fluidized bed [J]. *Fuel Process. Technol.*, 2014, 118: 270–277.
- [88] Han Z, Zeng X, Xu G W, et al. Comparison of direct combustion in a circulating fluidized bed system and decoupling combustion in a dual fluidized bed system for distilled spirit lees [J]. *Energy Fuels*, 2016, 30(3): 1693–1700.
- [89] 刘新华, 许光文, 高士秋. 气固反应动力学参数分析仪: CN101210916A [P]. 2008–07–02.
- [90] Yu J, Zeng X, Xu G W, et al. Isothermal differential characteristics of gas–solid reaction in micro-fluidized bed reactor [J]. *Fuel*, 2013, 103: 29–36.
- [91] Wang F, Zeng X, Xu G W, et al. Distinctive hydrodynamics of a micro fluidized bed and its application to gas–solid reaction analysis [J]. *Energy Fuels*, 2018, 32(4): 4096–4106.
- [92] Yu J, Yue J, Xu G W, et al. Kinetics and mechanism of solid reactions in a micro fluidized bed reactor [J]. *AIChE J.*, 2010, 56(11): 2905–2912.
- [93] Yu J, Zeng X, Xu G W, et al. Biomass pyrolysis in a micro-fluidized bed reactor: characterization and kinetics [J]. *Chem. Eng. J.*, 2011, 168(2): 839–847.
- [94] Wang F, Zeng X, Xu G W, et al. Isothermal gasification of *in situ/ex situ* coal char with CO₂ in a micro fluidized bed reaction analyzer [J]. *Energy Fuels*, 2015, 29(8): 4795–4802.
- [95] Zeng X, Wang F, Xu G W, et al. Characterization of char gasification in a micro fluidized bed reaction analyzer [J]. *Energy Fuels*, 2014, 28(3): 1838–1845.
- [96] Wang F, Zeng X, Xu G W, et al. Characterization of coal char gasification with steam in a micro-fluidized bed reaction analyzer [J]. *Fuel Process. Technol.*, 2016, 141(1): 2–8.
- [97] Chen H, Zheng Z, Bi X, et al. Reduction of hematite (Fe₂O₃) to metallic iron (Fe) by CO in a micro fluidized bed reaction analyzer: a multistep kinetics study [J]. *Powder Technol.*, 2017, 316: 410–420.
- [98] Yu J, Zeng X, Xu G W, et al. Kinetics and mechanism of direct reaction between CO₂ and Ca(OH)₂ in micro fluidized bed [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47(13): 7514–7520.
- [99] Pang F, Song F, Han Y, et al. Study on the influence of oxygen-containing groups on the performance of Ni/AC catalysts in methanol vapor-phase carbonylation [J]. *Chem. Eng. J.*, 2016, 293: 129–138.
- [100] Fang Y, Luo G, Yao H, et al. Kinetic study on *in-situ* and cooling char combustion in a two-step reaction analyzer [J]. *Proc. Combust. Inst.*, 2017, 26(2): 2147–2154.
- [101] Ge W, Wang W, Yang N, et al. Meso-scale oriented simulation towards virtual process engineering (VPE)—the EMMS paradigm [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2011, 66(19): 4426–4458.
- [102] Ge W, Wang L, Xu J, et al. Discrete simulation of granular and particle-fluid flows: from fundamental study to engineering application [J]. *Rev. Chem. Eng.*, 2017, 33(6): 551–623.
- [103] Lu B, Zhang J, Luo H, et al. Numerical simulation of scale-up effects of methanol-to-olefins fluidized bed reactors [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2017, 171: 244–255.