

化学法测定磷铵管式反应器 气液相界面积*

刘国际 许秀成 (郑州工学院化工系)

翁丽完 (南化公司设计院)

摘 要: 本文论述了用化学法测定的磷铵管式反应器在不同流动状况及安装形式下的气液相界面积。实验中发现,在过渡区范围内表观液速对气液相界面积有负效应,对气液传质有不利影响;因而在实际操作过程中应避开过渡区。文中所列实验数据与文献很吻合,说明结论是可信的。

关键词: 管式反应器, 化学法, 气液相界面积

中国图书分类号: TQ44

磷铵管式反应器是一种高效节能的生产磷酸铵的装置,已广泛应用于工业生产中^{〔1〕}。我国目前尚无国产的磷铵管式反应器,因此,在吸收、消化国外技术的基础上对此设备进行了研究。这是开发国产化管式反应器,加速我国复肥工业发展的一项重要工作。

磷铵管式反应器是属于气液相反应器。对于气液反应器,液相体积传质系数 ka 的大小是衡量其传质效果好坏的重要参数,当 k_L 一定时,增大气液相界面积 a 将使 $k_L a$ 增加,从而提高传质效率。因此气液相界面积 a 的测定是很有意义的。作者曾对管式反应器流动状况、气液传质方面^{〔1〕〔2〕〔4〕},做过一些实验研究工作。本文列出用化学吸收法测定在不同流动状况及安装形式(水平、竖直)下的气液相界面积,从而为管式反应器的设计和改进提供依据。

1 气液相界面积测定原理及实验条件

1.1 测定原理

化学法测定气液相界面积是一种可靠的方法。M.M.Sharma 和 P.V.Dankwerts^{〔3〕} 通过对前人的研究工作进行总结,给出了化学法测定气液相界面在不同系统上的应用,并指

* 收稿日期: 1991-04-30

出,在用化学法测定气液比表面积的诸方法中,以快速吸收法最为可靠。

对于二级不可逆反应:

$$A + bB \xrightarrow{k_2} F$$

如果其反应动力学为已知,若反应物 B 的浓度取得适当,即可将二级不可逆反应简化为拟 1 级反应。这一条件为:

$$\sqrt{\frac{D_A k_2 C_B}{k_L^2}} > 10 \left(1 + \frac{D_B C_B}{b D_A C_{Ai}} \right) \quad (1)$$

这里, C_{Ai} —界面上 A 组分浓度, kmol/m^3

C_B —B 组分浓度, kmol/m^3

D_A 、 D_B —A、B 组分扩散系数, m^2/S

k_2 —二级反应速率常数, $\text{m}^3/(\text{kmols})$

本文采用氢氧化钠溶液吸收 CO_2 法测定管式反应器的气液相界面积 a, 其反应机理为:



其中反应(2)在有限速度下进行,因此是控制步骤;而反应(3)则为瞬时完成的。对于 NaOH 同 CO_2 的反应,若控制溶液中的 OH^- 浓度,使 C_{OH^-} 足够大,满足 (1) 式所示的关系,则反应 (2) 可视为快速拟一级反应,反应速率常数为:

$$K_1 = K_{\text{OH}^-} C_{\text{OH}^-} \quad (4)$$

(这里 K_{OH^-} 为 NaOH 与 CO_2 反应的二级反应速率常数, K_1 为拟一级反应速率常数.)

由 Dankwerts 表面更新—传质模型,吸收速率则为:

$$N = A(C_i - C) \sqrt{DK_1 + K_L^2} \quad (5)$$

对于化学吸收,平衡浓度 $C_e = 0$, 及 $DK_1 \gg K_L^2$ (即物理吸收速率可忽略), 则 (5) 式可简化为:

$$N = A C_i \sqrt{DK_1} \quad (6)$$

由亨利定律 $C_i = H P_i$, 代入 (6) 式中并整理得:

$$\frac{N^2}{H^2 P_i^2 D} = A K_1 \quad (7)$$

这里: A—气液总相界面积 m^2

H—亨利常数 $\text{kmol}/(\text{m}^3\text{Pa})$

N—传质速率 kmol/S

P_i —气相中 CO_2 的分压 Pa.

令

$$Z = \frac{N^2}{H^2 \rho_l^2 D} \quad (8)$$

则(7)式变为 $Z = A^2 K_l$ (8)

若保持一定的流体力学条件(车速、液速不变), 而改变 $K_l = K_{OH} - C_{OH}$ (本文是通过改变氢氧化钠的浓度, 1N—1.6N 之间), 将测得的 Z 值及对应的 K_l 值在坐标图上标绘, 即可得到通过原点的直线, 其斜率 A^2 的平方根值即为所测气液系统的相界面面积。

由于电解质的加入, 而使实际反应过程中气体的亨利常数、气液反应速率及扩散系数均受到影响^[5], 因此在计算中必须校正。

电解质对亨利常数的影响:

$$\log(H/H^0) = \sum -h_i I_i \quad (9)$$

H^0 , H —分别为被吸收组分在水中和电解质中的亨利常数。

h_i —电解质引起的溶解度降低常数。

I_i —离子强度。

电解质对反应速率的影响。

$$\log(K_{OH}/K_{OH}^\infty) = \sum a_i I_i \quad (10)$$

式中: a_i —电解质对 K_{OH} 的影响常数。

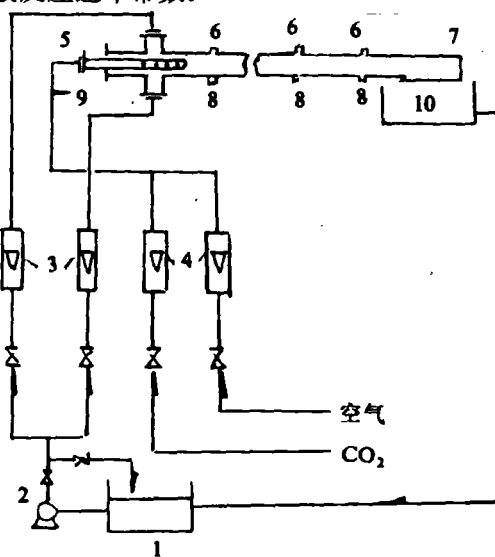
K_{OH}^∞ —无限稀释时 CO_2 — OH^- 二级反应速率常数。

电解质对扩散系数的影响采用文献[6]推荐的粘度、温度校正式。

1.2 气液相界面面积的测定

实验装置流程如图1所示, 管式反应器由直径为 $\Phi 20$ 的有机玻璃管制成。实验条件及操作范围参见文献[1][2]。实验过程中, 吸收液粘度由奥氏粘度计测定; 溶液密度由比重计测定(可精确至1%)。其他物性数据均来自文献[7], 气相组分由奥氏气体分析仪分析; 液相样品分析采用 BaCl_2 沉淀法, 详细分析方法参见文献[8]。将实验操作条件的数据代入(1)式中反算, 结果满足(1)式, 因此, 在实验范围内反应(2)、(3)可视为拟一级反应。

本文实验中采用 NaOH 溶液, 文献[9]指出, 1.5N 的 NaOH 溶液其动力粘度与水的动力粘度微小差别可假定对过程状况无影响因而忽略粘度变化的影响。



1、循环槽；2、泵；3、液体流量计；
4、气体流量计；5、气体分布器；
6、液体取样点；7、管式反应器；8、测压孔；
9、入口气体取样点；10、贮液槽；

图1 实验流程图

2 实验结果及讨论

2.1 在图 2a、图 2b 中分别给出了两种操作条件下的 K_1 对应 Z 值的标绘图。图中直线为用 (8) 式对实验数据线性拟合的结果。可以看出实验点成很好的线性关系。

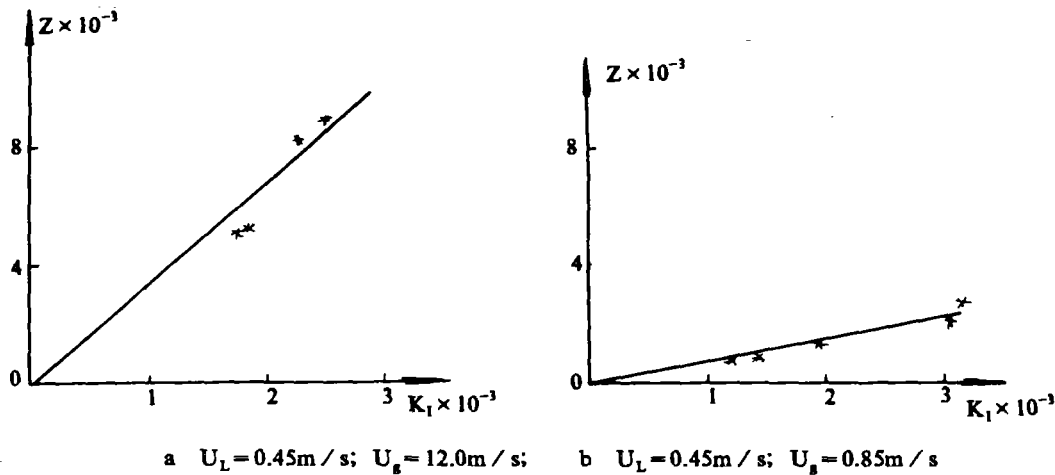
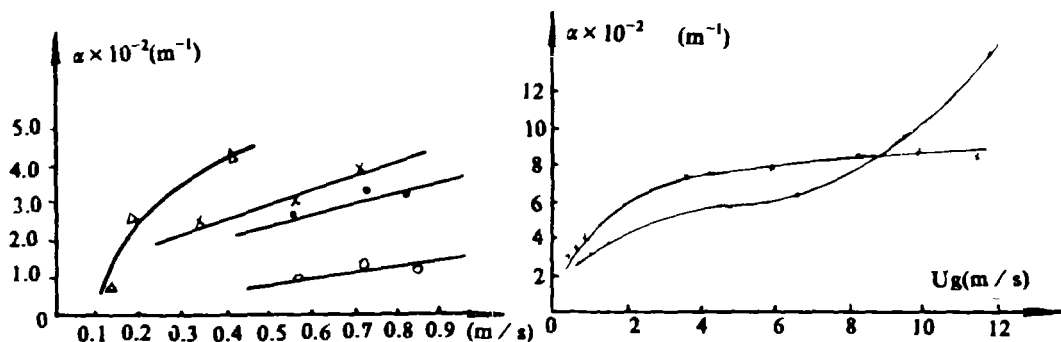


图 2 $Z-K_1$ 标绘图

表 1 中列出了气液两相流下, 管径为 $\Phi 20$ 的水平及竖直安装的管式反应器气液相界面面积测定数据; 同时亦列出了文献[10]之值。图 3 为由表 1 数据所标绘的。在低气速下, 气液比表面积 a 随着气速的变化基本上成线性关系。A.K.Shah 和 M.M. Sharma^[10] 也同样发现 a 值同气速在一定的范围内成线性关系。对于竖直接管式反应器来说, 液速的影响是逆向的, 即在实验测定条件的范围内, 液速增加, a 呈现下降的趋势。D.S.Scott^[11] 在测定水平直管气液反应器液相体积传质系数 $k_L a$ 时发现, 在气、液速达到一定范围之后, $k_L a$ 随气液速增加出现下降趋势, 同本文相似。这是因为在实验操作气液速范围内处于两相流过渡区, 因而液速增加并不能使 a 值增大; 所以在实际操作过程中应避免过渡流区。

2.2 对于高气速下气液相界面面积 a 同表观气速的关系标绘在图 3 上, 同时也绘出文献[12]的 $\Phi 6T$ 型竖直接管式反应器的实验数据, 如图 4 以供对照。对于本实验范围内, 曲线 2 随气速的增加升高较快; 但文献[12]所给出的曲线 1 在气速达到一定值($U_g > 4.0 \text{ m/s}$)后变化就比较平缓。从两相流理论方面看, 管径不同, 对流型的影响亦不同, 管径增大, 将延迟流型的转变点。本文所采用的管式反应器直径为文献[12]所用管径的三倍多, 因此, 两者流型转变点将有差别, 故出现此种状况。实验中所用管式反应器的液相进口为同轴逆向从侧面管子臂加入, 相应地造成入口处湍动特别厉害。在实验中, 向十字管入口一侧管子注入兰色墨水示踪, 可以观察到整个液相在两臂入口交汇处即已处于完全均一状态, 这说明两股液流在与气相接触时已混合均匀了^[2]。



\bullet $U_L = 0.451 \text{ m/s}$ $\Phi 20$ 竖管反应器

\times $U_L = 0.354 \text{ m/s}$ $\Phi 20$ 竖管反应器

\circ $U_L = 0.457 \text{ m/s}$ $\Phi 20$ 水平反应器

\triangle $U_L = 0.545 \text{ m/s}$ $\Phi 12$ 竖管反应器⁽¹⁰⁾

图3 管式反应器气液相界面面积与气液速关系

\bullet ... 本文实验值 $\Phi 20$ 竖管反应器

\times ... 文献[12]值 $\Phi 6$ 竖管反应器

图4 本文实验值与文献值比较

2.3 数据关联

在气泡(团)流状态下, 气液相界面面积同气泡的大小及频率、气液流速有关。在任意时刻, 气液相界面面积为:

$$A = \frac{L}{U_L + U_g} (N_B)(A_B) \quad (11)$$

式中: A_B —气泡表面积 m^2

L —管长 m

N_B —气泡频率 $1/\text{s}$

U_g 、 U_L —气、液表观流速 m/s

对于气泡表面积 $A_B \propto V_g$, 而气泡的频率 N_B 假定主要取决于液体流速, 则可得到下式:

$$A \propto \frac{L}{U_g + U_L} U_L^m V_g^n \quad (12-1)$$

由于: $A = aS$; $V_g = U_g S$

这里 S 为管截面积, 则 (12-1) 式变为

$$a \propto \frac{U_L^{m'}}{U_g + U_L} U_g^{n'} \quad (12-2)$$

上式中 n' 值在 $2/3 \sim 1$ 之间, 进一步化为

$$a = k \left(\frac{U_g}{U_g + U_L} \right)^{n'} U_L^{m'} \quad (13-1)$$

以表一中竖直接管式反应器数据回归得到

$k = 3.56$, $m' = -0.303$, $n' = 1.05$

n 取整为 1, 则得到

$$a = 3.59 \left(\frac{U_g}{U_g + U_L} \right) U_L^{-0.30} \quad (13-2)$$

在表 3 中, 将本文测定的 a 值以及 $k_L a$ 值⁽⁴⁾ 汇集, 并同文献[13]所列数据范围进行比较。从表中可以看出, 本文的数据落在文献[13]的数据范围内, 且比较吻合。

3 结束语

3.1 本文采用氢氧化钠吸收 CO_2 化学法测定气液相界面, 从实验结果来看是可行的。

3.2 气液两相流在过渡区范围内, 表观液相速度对比表面表现出负效应, 这对气液相传质是不利的, 在实际过程操作中应避开这一区域。

3.3 本文实验数据及前述测定的 $k_L a$ ⁽⁴⁾ 与文献报道很吻合, 所得数据是可信的, 这对管式反应器设计及实际生产操作将有一定指导意义。

附表:

表 1 实验数据表

Φ20 竖直管式反应器		Φ20 水平管式反应器	
$U_L = 0.45 \text{ m/s}$		$U_L = 0.45 \text{ m/s}$	
$U_g (\text{m/s})$	$a (\text{m}^{-1})$	$U_g (\text{m/s})$	$a (\text{m}^{-1})$
0.58	240	0.58	82
0.74	289	0.74	104
0.85	304	0.86	122
$U_L = 0.35 \text{ m/s}$		Φ12 竖直管 ⁽¹⁰⁾	
$U_g (\text{m/s})$	$a (\text{m}^{-1})$	$U_L = 0.545 \text{ m/s}$	
0.20	174	0.13	65
0.32	219	0.25	220
0.58	284	0.38	370
0.74	352		

表2 实验值同文献值的比较

本文实验值 $\Phi 20$		文献[12] $\Phi 6$	
$U_L = 0.45 \text{ m/s}$		$U_L = 0.45 \text{ m/s}$	
$U_g (\text{m/s})$	$a (\text{m}^{-1})$	$U_g (\text{m/s})$	$a (\text{m}^{-1})$
0.58	240	0.50	300
0.74	289	0.75	400
0.85	304	1.0	500
7.08	674	4.0	760
9.73	989	8.0	875
12.03	1403	10.0	885
—	—	12.0	850

表3 实验值范围同文献的比较

反应器型式	文献	$a (\text{m}^2 / \text{m}^3)$	$k_L a \times 10^2 (\text{S}^{-1})$	β 气液 体积 分率 %
水平(盘管)	[13]	50~700	0.5~70	5~95
	本文	80~120	1.0~90	35~60
竖直反应器	[13]	100~2000	2.0~100	5~95
	本文	170~1400	3.0~65	30~96

参 考 文 献

- (1) 刘国际、王光龙, 化学工程[3], 50, 1990.
- (2) 刘国际, 郑州工学院硕士论文, 1987年7月.
- (3) M. M. Sharma, P. V. Dankwerts, British. Chem. Eng. Vol15, No4, P520, 1970.
- (4) 刘国际, 郑州工学院学报, No. 1.1991.

- (5) 浙江大学化工原理教研组报告,《塔板上气液相界面积和传质系数的化学法测定》内部资料, 1984.
- (6) R.A.T.O. Nijssing et al. Chem. Eng. Sci., 19, P88, 1959.
- (7) 《化学工程手册》第一篇, 化学工业出版社, 1984.
- (8) E.B. 阿斯也夫斯基,《定量分析》, 中册P346, 高等教育出版社, 1954.
- (9) S. Bannerjee, E. Rhodes and D. S. Scott, Can. J. Chem. Eng., 48, P540, 1970.
- (10) A. K. Shah, and M. M. Sharma, Can J. Chem. Eng., Vol53, Oct., 1975.
- (11) D. S. Scott and W. Hayduk. Can. J. Chem. Eng., June, 1966.
- (12) G. Kasturi. and J. B. stepanek. Chem. Eng. Sci., Vol29, P713, 1974.
- (13) Thomas. B. Drew et al, 《Advances in Chemical Engineering》, Vol11, P1—133, INC 1981, London.

Chemical method for measuring the Gas-Liquid area in Ammonium phosphate pipeline-reactor

Liu Guojǐ Xu Xiucheng
(Zhengzhou Institute of Technology)

Wong Liwan
(Design Institute of Nanjing Chemical Technology Company)

Abstract: Chemical method was used to measure the Gas-Liquid (G-L) interfacial area in the Ammonium phosphate pipeline reactor under different fluid conditions and fitting styles (Horizontal and Vertical). It was found that in the fluid transition region the superficial liquid velocity had negative effect on the G-L interfacial area, while the mass transfer would be lower, so it was recommended that in practical operation it should be avoided from the transition region. The results had been shown very well comparing with the references data.

Keywords: pipeline reactor, chemical method, gas-Liquid interfacial area