

气液反应器中气泡有效利用率(Ⅱ) 实验验证与应用研究

胡 华 刘 芳 刘 铮 丁富新 袁乃驹
(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘 要 通过空气氧化亚硫酸钠水溶液验证了单气泡有效利用率的参数关系, 实验结果与理论计算符合较好; 利用气泡有效利用率对化学法和物理法测量气液间传质系数的差别进行修正. 以鼓泡塔为例用气泡有效利用率修正了鼓泡塔反应器模型, 讨论了气泡有效利用率在反应器设计中的应用.

关键词 气泡有效利用率 传质系数 反应器模型 气液反应器

引言

气液反应器的放大模型和参数在文献中报道很多, 但是, 迄今为止气液反应器的放大设计仍是十分困难的. 造成这种现象的原因是多方面的, 其中一个主要原因是模型参数的不准确使得计算误差较大. 文献所报道的体积传质系数 $k_L a$ 大都是在冷模或模拟体系中获得, 这中间忽略了化学反应对体积传质系数的影响. 将这些体积传质系数应用于特定的化学反应体系时, 气液间的传质速率往往达不到预计的结果, 使得反应器的效率降低, 化学反应的时间延长.

为了修正不同体系中传质系数的差别, 在本文(Ⅰ)报^[1]中作者提出了气泡有效利用率的概念, 并推导了气泡有效利用率的表达式, 对其影响因素做了深入讨论. 本文将对单气泡有效利用率的理论计算式进行实验验证并对其应用做进一步的分析、探讨.

本文(Ⅰ)报^[1]推导得到了任意 m 级反应的单气泡有效利用率 η_s 为

$$\eta_s = \frac{1}{\varphi_b} \left[1 - \left(\frac{N}{N + \varphi_b} \right)^N \right] \quad (1)$$

式中

$$\varphi_b = AK_m RT \left(\frac{6\tau}{d_b} \right) (px_{A,0})^{\frac{m-1}{2}}$$

$$K_m = \left[\frac{2}{m+1} k_m \frac{D_A}{H^{m+1}} \right]^{\frac{1}{2}}, \text{ 当 } m=1 \text{ 时, } A=1; m \neq 1 \text{ 时 } A = \left| \frac{m-1}{2} \right|.$$

1 实验与结果

实验采用的反应器为 $\Phi 50 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ 的玻璃柱, 底部有一针头气体注入器, 可产生单个气泡. 针头可沿轴向移动, 改变气泡停留时间, 空气气泡通过 Na_2SO_3 水溶液(0.8

1996-10-03 收到初稿, 1997-06-02 收到修改稿.

联系人: 丁富新. 第一作者: 胡华, 男, 28岁, 博士, 讲师.

中国石油化工总公司资助项目.

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)后在出口被捕集器收集. 捕集器上装有双电导探针, 可将气泡转变为电信号, 经 A/D 转换, 被计算机采集, 可确定气泡大小. 收集气泡氧含量用气相色谱仪分析.

实验中研究了二级反应速率常数 k_2 对气泡中氧含量的影响. 气泡中氧含量对 τ/d_b 关系见图 1(a)、图 1(b), 可见 τ/d_b 一定时, k_2 愈大, 气泡中氧含量越小; 当 k_2 一定时, 随 τ/d_b 增加, 氧浓度降低, 表明气泡停留时间愈长, 气泡中氧含量越低; k_2 较小时, 氧含量随 τ/d_b 的变化较缓慢, k_2 增大, 此变化明显增大. 充分说明气液间传质推动力下降, 即气泡的有效利用率变小.

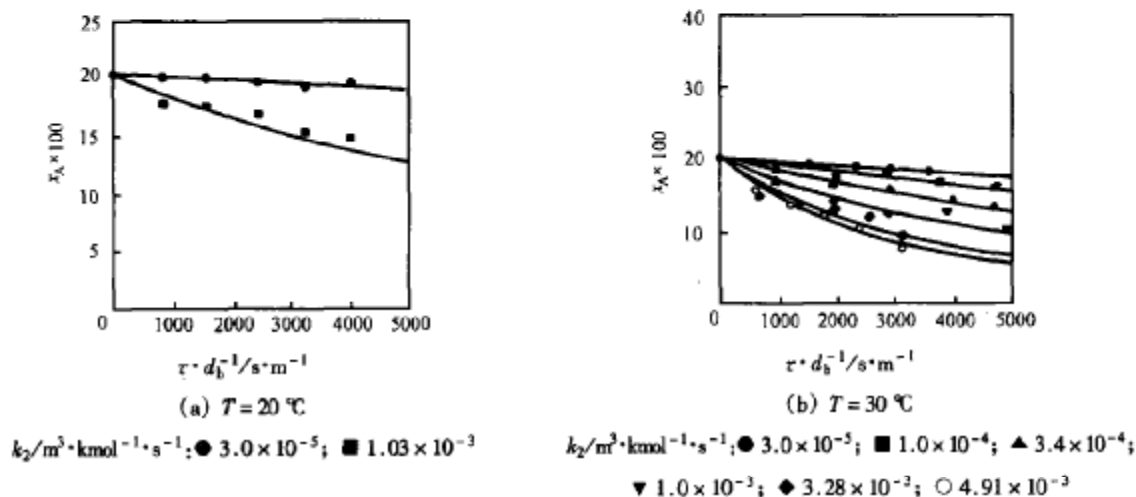


Fig.1 Dependence of τ/d_b and oxygen concentration of the bubble

根据实验结果得出单气泡通过 Na_2SO_3 水溶液时吸收氧的单气泡有效利用率 η_s , 结果见图 2. 由图 2 可见实验结果与理论计算值符合较好, 随着 φ_b 增大, η_s 下降, 当 $\eta_s < 0.1$, 气液间的传质几乎可忽略不计.

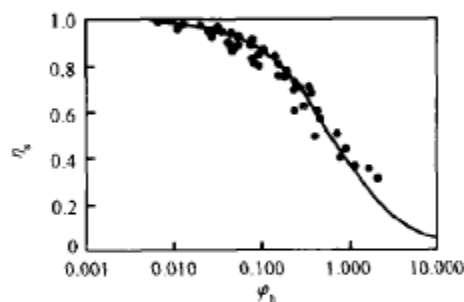


Fig.2 Relationship between η_s and φ_b at $m = 2$

● $\eta_{s, \text{exp}}$; — $\eta_{s, \text{cal}}$

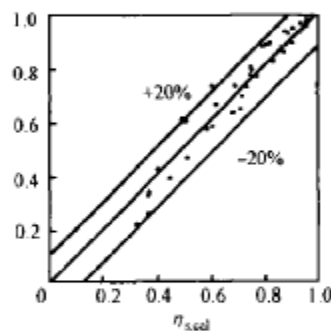


Fig.3 Comparison between the experimental and calculated value of η_s at $m = 2$

图 3 示出 η_s 的实验结果与 $m = 2$ 时理论计算值的比较. 二者最大偏差为 20%, 平均相对偏差为 5.5%, 表明理论推导得的公式是符合实际的.

2 气泡有效利用率的应用研究

2.1 利用 η 分析和修正用物理法和化学法测得的传质比表面积的差别

测量气泡比表面积常用物理法和化学法。物理法是利用照像、电导、激光等无化学反应的技术,测得的气泡比表面积 a_p 与气泡中的浓度无关,而利用化学法进行测量的过程中,因涉及化学反应,气泡中的浓度会产生很大变化,得出的气泡比表面积 a_c 与 a_p 常差别很大,这就涉及气泡有效利用率问题。Voyer 和 Miller^[2], Weisweiler 和 Rosch, Kurten 和 Zehner, Reith 和 Beek 分别用化学法和物理法测定了不同体系的气液传质比表面积。图 4 是他们的实验结果^[3]。图中除 Reith 和 Beek 是由物理法得到曲线 A 外,其他的实验结果都是化学法测定的, B、C、D、E 各曲线采用亚硫酸钠吸收法测定, F、G、H、I 各曲线采用 CO_2 法测定,分别在不同尺寸的塔或气体分布器孔径下测得。图 4 清楚地说明物理法和化学法得到的结果之间存在相当大的差别,尤其是在高气速条件下,这种偏差尤为显著。对于均匀鼓泡流的情况, Schumpe 和 Deckwer^[4]发现物理法所得的 a_p 大约是化学法 a_c 的 1.35 倍。对于湍动流, a_p 和 a_c 的偏差更大, a_p 往往高出 a_c 百分之一百到百分之几百。例如, Weisweiler 和 Rosch 分别用照像法和化学法测到了喷射式鼓泡塔的传质比表面积,发现 a_p 比 a_c 高 10 倍左右。Kurten 等研究了机械搅拌釜中传质比表面积,结果表明物理法和化学法之间偏差高达 400% ~ 3000%。不仅物理法与化学法所测得的气液间传质比表面积不同,而且不同化学法所测得的传质比表面积也大不相同。Schumpe^[4]利用亚硫酸钠氧化法和二氧化碳吸收法测量了气液间传质比表面积 a , 其结果如图 4 曲线 E_1 和 I_1 。从图 4 可见, CO_2 吸收法测得的比表面积 a 明显地低于亚硫酸钠氧化法的结果, 曲线 E_1 比曲线 I_1 的数值几乎大 4 倍。由式(1)可见, 不同反应体系的性质、设备条件和操作条件等都对气泡有效利用率产生较大的影响。气泡有效利用率 η 越小,意味着用化学法所测得的气液间的有效传质界面越低。因此,可利用式(1)来修正物理法所测得的体积传质系数 $k_L a$ 或 a 。具体方法是从气泡有效利用率的基本定义出发进行修正。可以把由于浓度推动力的变化引起气泡有效利用率的降低,用一个有效气泡比表面积 a_e 加以修正, a_e 的定义可用下式表示为

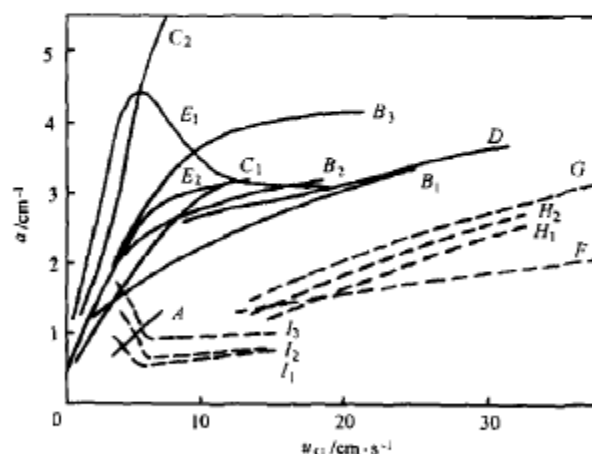


Fig. 4 Specific bubble surface measured by physical and chemical method

— sulfite oxidation; --- CO_2 in alkali

$$\eta = \frac{k_L a_e (c_L^* - c_L)}{k_L a_p (c_A^* - c_A)} = \frac{a_e}{a_p} \quad (2)$$

由式(2)得

$$k_L a_e = \eta k_L a_p \quad (3)$$

$$a_e = \eta a_p \quad (4)$$

式(1)、式(3)和式(4)联立, 可通过计算得到在化学反应存在情况下, 反应器内实际的体积传质系数 $k_L a_e$.

另外, 不同的化学法, 其反应体系特性参数间的差别很大, 使得体积传质系数和气泡有效利用率相差甚远. 利用文献给出的亚硫酸钠氧化法和 CO_2 吸收法传质系数数据, 根据式

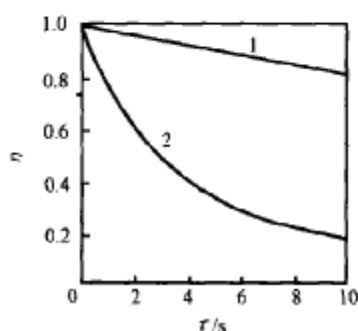


Fig.5 Measured bubble effectiveness by the methods of oxidation of sulfite and absorption of CO_2

1—sulfite oxidation; 2— CO_2 in alkali

(1), 可计算出这两个反应体系的气泡有效利用率 η , 其结果绘于图 5. 由图 5 可以看出, 亚硫酸钠氧化法气泡有效利用率高于 CO_2 吸收法. 这是因为亚硫酸钠氧化法宏观反应速率常数远小于 CO_2 吸收法的宏观反应速率常数, 所以, 与 CO_2 吸收法相比, 亚硫酸钠氧化法所获得气液接触比表面积 a 较高. 这与文献报道相吻合. 对于不同体系真实的气液接触面积可通过 η 对用化学法测得的比表面积加以修正而获得. 根据定义有

$$\eta_1 = \frac{k_L a_1}{k_L a_p} \quad (5)$$

$$\eta_2 = \frac{k_L a_2}{k_L a_p} \quad (6)$$

故
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{k_L a_1}{k_L a_2} \quad (7)$$

当一个体系的体积传质系数 $k_L a_2$ 已知时, 即可由式(1)和式(7)求得另一个体系的体积传质系数 $k_L a_1$. 同样, 可求得不同体系的传质比表面积 a .

2.2 应用气泡有效利用率修正鼓泡塔反应器模型

本文以鼓泡塔为例说明气泡有效利用率的应用. 以鼓泡塔反应器设计中常用一维两相流模型为例, 可以采用 η 对动力学方程进行修正, 由物料衡算得

液相

$$\epsilon_L D_L \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} - u_L \frac{\partial c_L}{\partial x} + \eta R_A = \epsilon_L \frac{\partial c_L}{\partial t} \quad (8)$$

气相

$$\epsilon_G D_G \frac{\partial^2 c_G}{\partial x^2} - (1 + \beta) u_G \frac{\partial c_G}{\partial x} + \eta R_A = \epsilon_G \frac{\partial c_G}{\partial t} \quad (9)$$

从式(8)、式(9)可见, 在反应器模型中引入气泡有效利用率 η , 用它对反应器的体积传

质系数进行修正, 仍可沿用原有模型. 气泡有效利用率 η 的计算式中包括反应体系的特性参数(k_m , H , D_L), η 的大小实际上表达了反应体系对传质特性参数的影响. 对于特定的化学反应, 即使缺乏该反应存在时的传质特性参数($k_L a$ 或 a)的数据, 也可以考虑根据气泡有效利用率, 通过对无反应存在时的传质速率进行校正后, 得到该反应的实际反应速率, 并以此进行反应器的设计和计算.

对于修正后的鼓泡塔反应器设计模型而言, 气泡有效利用率 η 是一个主要的参数. 当反应体系的参数(K_m)和气泡特性(τ/d_b)已知时, 利用式(1)可直接计算 η 的值. 另外, 当操作气速 u_G 、传质比表面积 a 和反应器高度 H_T 等已知时, 通过下述公式计算

$$a = \frac{6\epsilon_G}{d_b} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{H_T \epsilon_G}{u_G} \quad (11)$$

由式(10)、式(11)得

$$\frac{6\tau}{d_b} = \frac{H_T a}{u_G} \quad (12)$$

所以, 把式(12)代入式(1)便可计算 η .

2.3 评价反应器的操作状况和设计

利用气泡有效利用率 η 可对反应器的操作状况作出评价. 根据气泡有效利用率 η 与无量纲准数 φ_b 的关系曲线或计算式(1)可以看出, 如果通过计算得出的反应器的气泡有效利用率接近于 1, 说明反应器的操作比较正常或设计合理; 反之, 表明反应器中气液接触的有效面积很小, 反应器的效率大为降低. 原因可能是操作条件不合适, 也可能是反应器设计不合理. 因此, 必须对反应器进行改进以提高反应器的效率. 通过准数 φ_b 表达式, 可以看到, 从改善操作条件或改进反应器类型两方面入手, 都可使气泡有效利用率 η 接近于 1, 从而使反应器的效率得以正常发挥.

由气泡有效利用率的概念可见, 在进行气液反应器的设计时, 应首先考虑下述几条原则: (1) 在反应器设计时, 对于不同的化学反应体系应修正体积传质系数 $k_L a$; (2) 由气泡有效利用率概念可知, 采用一段很高的气液反应器可能效率比较低, 且增加了气体输入功率, 可考虑采用多级的气液反应器结构.

3 结论

- (1) 利用气泡有效利用率可对物理法或化学法所得的 $k_L a$ 和传质比表面积 a 进行修正.
- (2) 利用气泡有效利用率修正气液反应器的模型, 有望减少放大误差.
- (3) 根据气泡有效利用率可对气液反应器的设计及操作给予评价和分析.

符 号 说 明

a ——气泡的比表面积, m^{-1}	a_1 ——用亚硫酸钠氧化法测定的比表面积, m^{-1}
a_c ——化学法测定的比表面积, m^{-1}	a_2 ——用 CO_2 吸收法测定的比表面积, m^{-1}
a_e ——有效气液接触比表面积, m^{-1}	c_A ——A 的液相主体浓度, $kmol \cdot m^{-3}$
a_p ——物理法测定的比表面积, m^{-1}	

- c_A^* ——A 的气液界面平衡浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
 c_G ——气相主体浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
 c_L ——液相主体浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
 c_L^* ——气液界面平衡浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
 D_A ——A 的扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 D_G ——气体扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 D_L ——液体扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 d_b ——气泡直径, m
 H ——亨利常数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$
 H_r ——反应器高度, m
 K_m —— m 级反应宏观动力学速率常数,
 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-(m+1)/2}$
 k_L ——液膜传质系数, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 $k_L a$ ——体积传质系数, s^{-1}
 k_m —— m 级反应速率常数,
 $(\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-m} \cdot \text{s}^{-1}$
 m ——反应级数
 N ——CSTR 串联个数
 p ——反应压力, Pa
 R ——气体常数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 R_A ——扩散反应速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 T ——反应温度, K
 t ——反应时间或停留时间, s
 u_G ——气体表观流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 u_L ——液体表观流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 V_b ——气泡体积, m^3
 x ——轴向距离, m
 x_A ——气相主体 A 的摩尔分率, %
 $x_{A,0}$ ——气体入口处 A 的摩尔分率, %
 β ——气相循环流量比
 ε_G ——气含率
 ε_L ——液含率
 η ——气泡有效利用率
 η_s ——单气泡有效利用率
 η_1 ——用 a_1 算出的气泡有效利用率
 η_2 ——用 a_2 算出的气泡有效利用率
 θ ——无量纲时间
 φ_b ——无量纲准数
 τ ——气相反应时间或平均停留时间, s

参 考 文 献

- 1 胡华, 丁富新, 袁乃驹. 化工学报, 1997, 48(6): 660 ~ 666
- 2 Voyer R D, Miller A J. Can J Chem Eng, 1968, 46: 335 ~ 345
- 3 胡华. 气升式环流反应器中气泡动力学特性及气泡有效利用率研究; [学位论文]. 北京: 清华大学, 1996
- 4 Schumpe A, Deckwer W D. Chem Eng Sci, 1980, 35: 2221 ~ 2233

MODELING ON BUBBLE EFFECTIVENESS IN GAS - LIQUID REACTOR (II)

EXPERIMENTAL STUDY ON SINGLE BUBBLE EFFECTIVENESS AND ITS APPLICATIONS

Hu Hua, Liu Fang, Liu Zheng, Ding Fuxin and Yuan Naiju

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Based on the oxidation of a air - Na_2SO_3 aqueous system, the bubble effectiveness is investigated experimentally. The experimental data agree well with the calculated results. The application of η is also studied. It may be used to modify the deviation of the $k_L a$ measured by physical and chemical methods, and the design model of the bubble column, etc.

Keywords bubble effectiveness, mass - transfer coefficient, reactor model, gas - liquid reactor