

文章编号:1003-7837(2006)03-0168-05

CO₂(气)-NaOH(液)气液反应速率*

陈 滨, 李小斌, 刘桂华, 彭志宏, 周秋生, 徐晓辉, 刘祥民

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要:对二氧化碳中和氢氧化钠的反应过程进行了系统地研究. CO₂ 浓度、温度、NaOH 起始浓度对反应过程的影响进行了分析, 并获得了反应过程的宏观动力学方程. 结果表明, 该过程的表现活化能仅为 8.06 kJ/mol, 可认为该过程是扩散控制过程. 根据扩散控制原理, 推导出了反应速率 r_d 与气体流量 Q 之间的理论关系, 即 $r_d = K' D_k C_A (Q/V_1)^{2/3}$. 同时还研究了气体流量对反应过程的影响, 结果表明, 气体流量 Q 与体积 V_1 之比的级数为 0.61, 与理论上推导的 2/3 非常地接近, 证明了理论推导的正确性.

关键词:气液反应; 氢氧化钠; 二氧化碳; 扩散控制; 动力学; 反应速率; 气体流量

中图分类号:TF801

文献标识码:A

目前,我国采用烧结法生产的氧化铝约占氧化铝总产量的 40%. 在烧结法生产氧化铝的过程中,碳酸化分解是从脱硅铝酸钠精液中获取氢氧化铝的主要途径^[1],是实际生产过程中的关键工序之一. 由于碳酸化分解过程涉及到一系列复杂的气液固三相反应、结晶、传热与传质等多个相互耦合的物理、化学过程,机理极为复杂,至今尚不明确^[2]. 热力学和动力学研究表明^[3-4],铝酸钠溶液碳酸化分解过程实质上是溶液中的 OH⁻ 被 CO₂ 气体中和使铝酸钠溶液的过饱和度增大,从而析出 Al(OH)₃. CO₂ 的通气制度对反应速率和产品质量有着很大影响. 碳酸化分解过程包括:气体向气-液相界面的传输; CO₂ 和 NaOH 在相界面上的相互作用;相界面处的反应产物的析出和反应物的供给; Al(OH)₃ 晶核的生成或析出物在晶种表面长大的传质过程^[5].

CO₂(g) 中和 NaOH(l) 的反应过程是碳酸化分解过程的重要步骤,为了对反应过程进行有效的控制,必须从理论上了解该过程的反应速率与气体流量之间的定量关系,但迄今尚未见到相关方面的报道. 近年来出于对环境保护和降低工业来源的温室气体排放的考虑,对 CO₂ 在碱液中反应过程进行了大量

研究^[6-11],如气柱高度、结构、气体压力及界面面积等因素进行了详细讨论,还建立了相应的数学模型,但大部分研究都未考虑气体流速对反应过程的影响,且研究对象与碳酸化分解过程相差甚远. 基于以上考虑,本文对 CO₂(g)-NaOH(l) 气液反应过程进行了较系统的研究,以期对碳酸化分解过程的有效控制及对同类反应过程的研究有所启示.

1 试验

1.1 试验仪器

试验装置包括自制碳分槽(中南大学机械厂)、CYSE-II 型 O₂/CO₂ 气体测定仪(上海嘉定学联仪表厂)、温度和搅拌控制器(南京调速电机股份有限公司)和 LZB-6 型玻璃转子流量计(浙江余姚仪表厂). 图 1 为自制碳分槽的简单示意图.

1.2 试验方法

NaOH 溶液由化学纯 NaOH 加蒸馏水配制而成,分解用气体由空气和 100% CO₂ 气体混合而得,其浓度是指 CO₂ 气体所占混合气体的体积分数.

收稿日期:2006-04-11

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(50274076)

作者简介:陈滨(1976-),男,江西高安人,博士研究生.

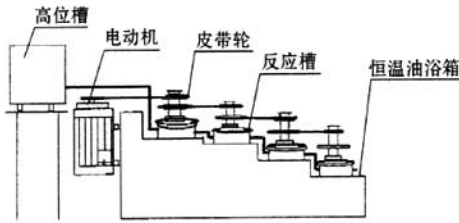


图 1 自制碳分槽的简单示意图
Fig. 1 Schematic diagram of carbonizer

反应器为自制碳分槽的碳分桶,其截面为 $D \times h = 16.5\text{cm} \times 20\text{cm}$. 量取一定体积的 NaOH 溶液放入反应器中,用环形多孔导气管自反应器底部向上连续地通入混合气体,用 CYSE-II 型 O₂/CO₂ 气体测定仪测定混合气体中的 CO₂ 浓度, LZB-6 型玻璃转子流量计控制气体流量,温度和搅拌控制器控制反应过程的温度和搅拌速度,在规定的时间内取样,采用化学滴定法测定溶液中 NaOH 浓度.

2 试验结果与讨论

2.1 CO_{2(g)}-NaOH_(l) 气液反应宏观动力学方程

2.1.1 影响反应速率的主要因素

分别取 2L NaOH 溶液,在不同的试验条件下测定 CO_{2(g)}-NaOH_(l) 体系中的 NaOH 浓度随反应时间变化的关系. 在温度为 85℃、气体流量为 0.22Nm³·h⁻¹及搅拌速度为 250r·min⁻¹条件下,CO₂ 浓度对反应速率的影响见图 2. 由图 2 可知,溶

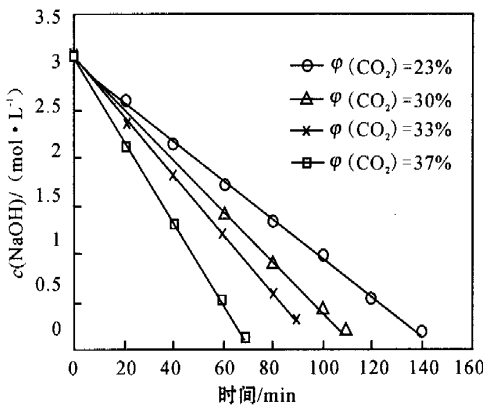


图 2 不同 CO₂ 浓度下溶液中 NaOH 随时间变化的曲线图
Fig. 2 Variation of NaOH concentration with reaction time at different CO₂ concentrations

液中 NaOH 浓度与反应时间成线性关系. NaOH 反应完全所需的时间随 CO₂ 浓度的升高而迅速缩短,或反应速率随 CO₂ 浓度的升高而迅速加快. 在二氧化碳体积分数为 31%、气体流量为 0.22Nm³·h⁻¹及搅拌速度为 250r·min⁻¹的条件下,温度对反应速率的影响见图 3. 由图 3 可知,在 75~95℃ 范围内,不同温度的几条曲线几乎重合,表明温度对反应速率的影响比较小. 在温度为 85℃、气体流量为 0.22Nm³·h⁻¹、搅拌速度为 250r·min⁻¹及二氧化碳体积分数为 30%的条件下,NaOH 初始浓度对反应速率的影响见图 4. 由图 4 可知,不同 NaOH 初始浓度的曲线几乎互相平行,表明,在反应过程中 NaOH 浓度的变化可近似为一常数,不随其初始浓度的变化而变化,反应速率受 NaOH 初始浓度的影响非常微弱,这与文献 [12,13] 的结论是一致的.

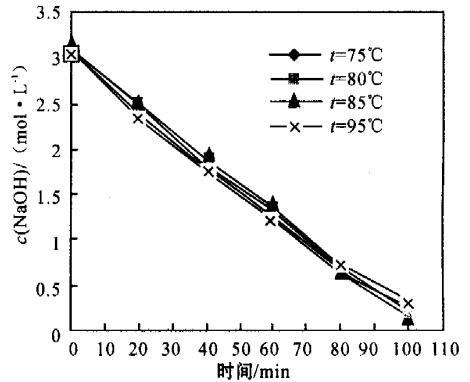


图 3 不同温度下溶液中 NaOH 随时间变化的曲线图
Fig. 3 Variation of NaOH concentration with reaction time at different temperatures

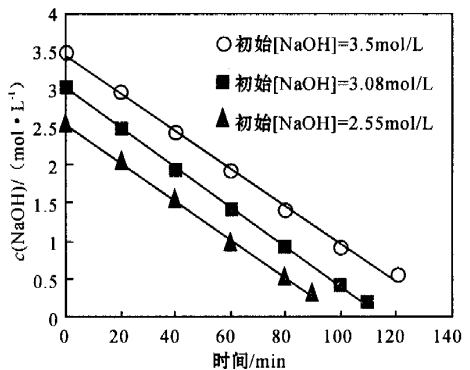
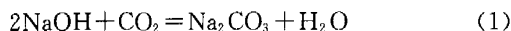


图 4 不同 NaOH 初始浓度下溶液中 NaOH 随时间变化的曲线图
Fig. 4 Variation of NaOH concentration with time at different initial NaOH concentrations

2.1.2 动力学方程的建立

二氧化碳中和氢氧化钠溶液过程的反应方程式为:



根据化学动力学原理^[14],式(1)的宏观动力学方程如下:

$$r = -\frac{dc(\text{NaOH})}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} c(\text{NaOH})^n \varphi(\text{CO}_2)^{n_2}, \quad (2)$$

式(2)中: r —反应速率, mol/(L·min); A —指前因子; E_a —活化能, J/mol; $\varphi(\text{CO}_2)$ — CO_2 体积分数, %; t —反应时间, min; R —气体常数, 8.314 J/(mol·K); T —绝对温度, K.

由于反应速率受 NaOH 初始浓度的影响不大, 因此可忽略 NaOH 初始浓度对反应速率的影响. 在温度等因素一定的条件下, 假定气体为理想气体, 试验混合气体一旦通入反应器中, 气体压力则为 10^5 Pa, 据亨利定律 $P = HC_A$, 在数值上可视 CO_2 体积分率等同于其分压. 根据图 2、图 3 和图 4 的数据, 计算出反应过程中参加反应的 CO_2 与通入的 CO_2 总量的比例为 70%~100% (其中最高达到 98.7%), 因此可认为绝大部分 CO_2 被碱液吸收, 反应体系中 CO_2 浓度可用其气相浓度代替, 即:

$$r = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \varphi(\text{CO}_2)^2, \quad (3)$$

将式(3)两边取自然对数得:

$$\ln r = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \ln \varphi(\text{CO}_2). \quad (4)$$

由于反应过程中的 NaOH 浓度与时间成线性关系, 首先通过拟合得到反应体系中 NaOH 浓度与反应时间的直线方程, 然后通过 $d[\text{NaOH}]/dt$ 计算出反应的速率 r . 对所有试验数据进行多元线性回归处理, 得到 $\ln A = -10.5984$, $E_a/R = -969.1051$, $n = 1.26$, 由式(3)可得最终的宏观动力学方程式为:

$$r = 2.4956 \times 10^{-5} e^{\frac{8057.1398}{RT}} \varphi(\text{CO}_2)^{1.26}. \quad (5)$$

结果与文献[15]中所提到的 NaOH 吸收 CO_2 的速率方程形式一致. 由式(5)可以看出, 该反应的活化能很小, 小于 10 kJ/mol, 因此, 可认为该过程是一个扩散控制过程, 与文献[16]所提到的“二氧化碳在碱性溶液中的吸收主要是液膜扩散为控制步骤”相吻合. 但式(5)却未能反映出反应速率与气体流量的关系, 因此对实践的指导意义不大. 有必要对反应速率与气体流量的关系进行研究.

2.2 气体流速与反应速率的关系

2.2.1 理论分析

根据上述讨论可知, $\text{CO}_2(\text{g})-\text{NaOH}(\text{l})$ 气液反应是扩散控制过程, 因此, 该过程的传质速率可用如下方程描述^[17]:

$$N = r_d V_1 = \frac{D_k S}{\delta} (C_A - C_A^*), \quad (6)$$

式(6)中: N —传质速度, mol/min; r_d —反应速率, mol/(L·min); V_1 —体系液体体积, L; D_k —扩散系数; S —反应界面面积, m^2 ; δ —扩散层厚度, m; C_A, C_A^* —分别为液相中二氧化碳的浓度和平衡浓度.

由于反应式(1)可看成是不可逆反应^[16], 因此 $C_A - C_A^* \approx C_A$, 由式(6)可得:

$$r_d = \frac{D_k S}{\delta V_1} C_A. \quad (7)$$

由于试验混合气体的流速较快, 一般为 2 L/min, 最大约 5 L/min, 因此可做如下假设:(1)混合气体在较短的时间内就可充满整个体系, 在整个反应过程中流量为 Q 的气相与液相可充分混合.(2)体积为 V_1 的液相可以划分为 n 个直径为 D_1 的球形微元, 每一个球形微元中只包含一个气泡质点, 考虑到在实际的碳酸化分解过程中气泡是有一定分布的, 其直径并不相等, 于是用平均直径 D_s 来代替实际直径, 体系微元如图 5 所示;(3)气液相混合均匀后, 整个过程为稳态过程, 体系微元的状态保持不变, 气泡的消失速率与微元个数成正比, 比例系数为 K , 单位时间内通入的混合气体的量等于气液混合相气体的消失量, 包括溢出和反应的气体量.

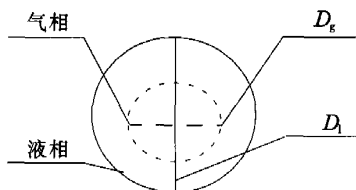


图 5 体系微元状态示意图

Fig. 5 The schematic diagram of the hypothetic micro-component

由上述假设则有:

$$Kn \times \left[\frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_s}{2} \right)^3 \right] \times \Delta t = Q \times \Delta t, \quad (8)$$

式(8)中: Δt —时间间隔, min.

$$V_1 = n \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_1}{2}\right)^3, \tag{9}$$

扩散层厚度 δ 可认为是 $\frac{D_1 - D_g}{2}$, 若假定 $D_g \ll D_1$, 结合式(8)和(9)得:

$$\delta = \frac{D_1 - D_g}{2} \approx \frac{D_1}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{KV_1}{Q}\right)^{\frac{1}{3}} D_g. \tag{10}$$

根据双膜理论^[17], 两相界面在气膜和液膜之间, 因此反应界面面积 S , 可近似取微元半径一半处的表面积总和, 则有:

$$S \approx n \times 4\pi \left(\frac{D_1}{4}\right)^2, \tag{11}$$

将式(10)、(11)代入式(7)中, 可得:

$$r_d = \frac{3D_k C_A}{K^{\frac{2}{3}} V_g^2} \left(\frac{Q}{V_1}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{12}$$

由假设(3)可知, 气泡是一个质点, 其平均直径 D_g 也可视为一个常量. 在温度、二氧化碳浓度、搅拌速度等因素一定的条件下, D_k 也可视为常量, 这与文献[18]的处理相似. 由式(12)可得:

$$r_d = K' D_k C_A \left(\frac{Q}{V_1}\right)^{\frac{2}{3}}, \tag{13}$$

由式(13)可知, 反应速率与 $\left(\frac{Q}{V_1}\right)^{\frac{2}{3}}$ 成正比.

2.2.2 试验验证

为了对上述理论推导进行验证, 试验研究了气

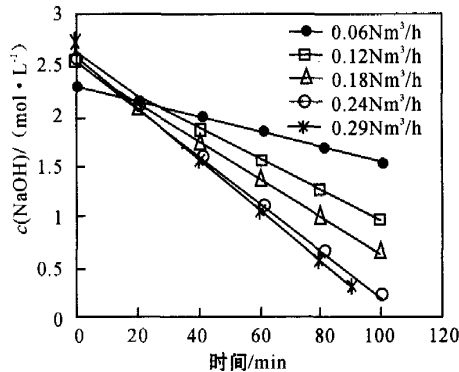


图 6 不同气体流量下溶液中 NaOH 浓度随时间变化的关系
Fig. 6 Variation of NaOH concentration with time at different CO₂ flow rates

体流量对反应过程的影响. 由于反应速率与氢氧化钠初始浓度关系不大, 因此, 试验过程中未对氢氧化钠的初始浓度作规定. 在温度为 80℃、搅拌速度为 250r/min、二氧化碳体积分数为 32% 的条件下, 不

同气体流量下溶液中 NaOH 浓度随反应时间变化的关系见图 6.

由图(6)可知, 气体流量越大, 反应速率就越大; 当流量增大到一定程度后, 反应速率的增幅就越越来越小.

将式(13)的幂指数改为 n , 然后两边取自然对数, 得到:

$$\ln r_d = \ln K' + n \ln \left(\frac{Q}{V_1}\right) \tag{14}$$

式(14)中: $K' = K' D_k C_A$.

运用一元线性回归对试验数据进行处理, 得到 $\ln K' = -3.21117$, $n = 0.610418$. 相关系数 $R = 0.99$, 检验值 $F = 140.3921$, 其大于 $10F_{\alpha}(k, n-k-1) = 10F_{0.05}(1, 3) = 101$, 表明回归效果高度显著. 回归后的 Q/V_1 的幂指数为 0.61, 与理论上推导的 $2/3$ 即 0.667 已非常地接近, 这也证明了上述的理论推导是正确的. 至于两者之间的差别, 则可能是在前面的推导过程中提出的一些假设与实际反应有一定的差异及试验误差所造成的.

3 结 论

(1) 在二氧化碳中和氢氧化钠过程中, 在 CO₂(g)-NaOH(l) 体系中的 NaOH 浓度与反应时间呈现线性变化的关系; 反应速率随 CO₂ 浓度的升高而迅速增大; 温度对反应过程影响不大; NaOH 初始浓度对反应速率的影响非常微弱.

(2) 反应过程的表现活化能为 8.06 kJ/mol, 表明反应是一个扩散控制过程.

(3) 从理论上推导了气体流速与反应速率之间的定量关系, 反应速率与 $\left(\frac{Q}{V_1}\right)^{\frac{2}{3}}$ 成正比.

参考文献:

[1] 杨重恩. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 268-270.
 [2] VADIM A L, VIKTOR I D, ANDREY A K. Special requirements to aluminium hydroxide of non-metallurgical application[C]// Anon. Light metals. Pennsylvania: TMS, 2002, 169-173.
 [3] 李小斌, 刘祥民, 苟中人, 等. 铝酸钠溶液碳酸化分解的热力学[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 1006-1007.
 [4] 李小斌, 陈滨, 周秋生, 等. 铝酸钠溶液碳酸化分解过程

- 动力学研究[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 848-853.
- [5] 陈谦德, 唐贤柳, 黄际芬, 等. 碱法综合处理含铝原料的物理化学原理[M]. 中南工业大学出版社, 1988: 84-85.
- [6] 骆培成, 焦真, 王志祥, 等. 填料塔中碱性水溶液对空气中微量 CO₂ 的净化[J]. 化工学报, 2003, 54(6): 824-829.
- [7] FLEISCHER C, BECKER S, EIGENBERGER G. Detailed modeling of the chemisorption of CO₂ into NaOH in a bubble column[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(10): 1715-1724.
- [8] MAALEJ S, BENADDA B, OTTERBEIN M, et al. Interfacial area and volumetric mass transfer coefficient in a bubble reactor at elevated pressures[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(11): 2365-2376.
- [9] MAALEJ S, BENADDA B, OTTERBEIN M. Influence of pressure on the hydrodynamics and mass transfer parameters at an agitated bubble reactor[J]. Chemical Engineering and Technology, 2001, 24(1): 77-84.
- [10] AROONNILAS A, CHAKMA A, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Mathematical modeling of mass-transfer and hydrodynamics in CO₂ absorbers packed with structured packings[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(17): 4037-4053.
- [11] AROONNILAS A, TONTIWACHWUTHIKUL P. Mechanistic model for prediction of structured packing mass transfer performance in CO₂ absorption with chemical reactions[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 3651-3663.
- [12] 朱仲良, 吕兵凉, 陈荣妹. 动力学分析法测定气相中的二氧化碳[J]. 分析化学, 1994, 22(12): 1256-1258.
- [13] 刘润静, 李小云. 氢氧化钠水溶液吸收羰基硫反应级数研究[J]. 河北轻化工学院学报, 1997, 18(1): 49-52.
- [14] 臧雅茹. 化学反应动力学[M]. 天津: 南开大学出版社, 1995: 144-145.
- [15] 毕立群, 麻德贤. MDEA 法中气速、气液比对高含量 CO₂ 气体选择性脱硫的影响[J]. 北京化工学院学报, 1994, 21(4): 91-96.
- [16] 杨仁春, 何立惠, 李佐虎, 等. 铬酸钾碳酸化回收钾碱的初步研究[J]. 过程工程学报, 2001, 1(4): 422-426.
- [17] 朱佳, 杜红, 王佳音. 气液反应理论在臭氧接触反应器中的应用[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1997, 30(6): 63-67.
- [18] 王忠民, 黄国祥, 朱冬生, 等. 层流液柱吸收法测定气体在液相中的扩散系数[J]. 华南理工大学学报, 1994, 22(2): 18-25.

Investigation on the rate of reaction between CO₂ gas and NaOH liquor phases

CHEN Bin, LI Xiao-bin, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong, ZHOU Qiu-sheng, XU Xiao-hui, LIU Xiang-min
(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The neutralization of sodium hydroxide by carbon dioxide occurring during the process of carbonization precipitation of sodium aluminate solution was investigated. Firstly, the effects of those main factors such as CO₂ concentration, temperature, initial concentration of NaOH were investigated. Then the kinetics equation concerning this reaction was obtained after proper data treatment. The results showed that it assumes an apparent activation energy of 8.06 kJ/mol which indicated a diffusion-controlled process. Furthermore, based on the principles governing diffusion-controlled process, the dependence of neutralization rate on gas flow was deduced theoretically with a form as: $r_d = K'D_k C_A (Q/V_1)^{2/3}$ whose plausibility was validated by those experimental research thereafter.

Key words: reaction between gas & liquor phase; sodium hydroxide; carbon dioxide; diffusion control; kinetics; reaction rate; gas flow