

涡轮桨搅拌槽内粘稠物系的微观混合特性

Rajab A. Atibeni, 高正明, 闵健, 丛海峰

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 利用改进的硫酸铜沉降反应和氯乙酸乙酯水解反应的快速平行竞争反应体系, 在直径 0.476 m 的反应釜内, 研究了不同质量分数(0%, 0.1% 和 0.5%)的羟乙基纤维素体系中, 在排除硫酸铜副反应干扰的情况下, 利用吸光度与铜离子浓度的线性关系, 考察了加料时间、加料位置、搅拌转速以及粘度等因素对产物分布的影响. 结果表明, 副产物收率随搅拌转速的增加而降低, 随粘度的增加而增大, 但随着粘度的提高, 其上升的趋势减缓. 研究结果对粘稠物系搅拌反应器的优化设计具有指导意义.

关键词: 微观混合; 非牛顿流体; 粘度; 平行竞争反应

中图分类号: TQ052 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)01-0011-04

1 前言

在聚合、制药、高分子等工业过程中伴有非常复杂的快速反应, 而在分子尺度上研究粘度对微观混合的影响意义重大^[1-3]. 微观混合是指物料从湍流分散后的最小微团(Kolmogorov 尺度)到分子尺度上的均匀化过程. 一些实验结果表明, 粘度对在半分批操作中受微观混合控制的竞争连串反应^[4,5]以及快速平行反应^[4,6]的产物分布影响很大. 前人用以研究微观混合的反应工作体系多为平行或串联竞争反应体系, 其中, Bourne 等^[6]采用的酸碱中和与氯乙酸乙酯水解平行竞争反应较为普遍, 但该反应在高粘溶液条件下利用气相色谱分析时, 对色谱柱要求会更高, 且易使色谱峰重叠, 导致数据不准确; Fournier 等^[7]提出的测试反应体系为酸碱中和反应与氧化反应, 但体系的反应物较昂贵, 且产物会迅速歧化而造成碘的损失, 不适于非牛顿溶液; 由 Brucato 等^[8]选用的硫酸铜沉降与氯乙酸乙酯水解组成的平行竞争反应体系的动力学可知, 产物分布可通过分光光度法方便测定, 但并未考虑 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ 副反应的发生, 认为 NaOH 迅速加入容器中可以减少 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ 的产生. 这种情况考虑的是宏观混合的影响, 但在微观混合研究中这一点不能忽略.

本工作以羟乙基纤维素(Hydroxyethyl Cellulose, HEC)为牛顿流体粘度添加剂, 在内径为 0.476 m 的反应釜内, 采用标准六直叶涡轮桨, 首次采用 Zhao 等^[9]改进的硫酸铜沉降反应与氯乙酸乙酯水解反应的快速平行竞争反应体系, 并排除硫酸铜副反应的影响, 利用铜离子浓度与可见光吸光度的线性关系不受溶液粘性影响的条件来研究反应釜内加料时间、加料位置、搅拌转

速和粘度等因素对微观混合的影响.

2 实验

2.1 实验装置

采用直径为 0.476 m 的平底圆形有机玻璃槽搅拌釜, 槽内液位高度与槽径比为 1.0. 内设 4 块挡板, 宽度为槽径的 1/10. 采用标准六直叶涡轮桨, 桨径为 0.190 m, 桨叶距槽底 0.159 m, 0%(水体系)和 0.1% HEC 体系的搅拌转速为 45~225 r/min, 0.5% HEC 体系转速为 180~420 r/min. 选用 2 个加料位置: (1) 在液面下 100 mm 处, 离轴中心 70 mm, 与挡板成 45°; (2) 在桨叶排出流区处, 离槽底 0.159 m, 离轴中心 96 mm, 与挡板成 45°, 见图 1.

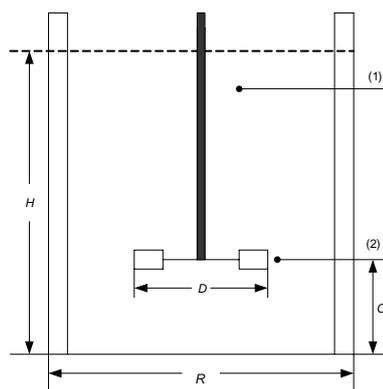


图 1 实验装置示意图
Fig.1 Scheme of experimental unit

在含 HEC 溶液的反应釜内将 20.30 mol/m^3 硫酸铜和 13.53 mol/m^3 氯乙酸乙酯溶液混合均匀, 采用电磁计量泵以半分批方式缓慢加入 2 L 浓度为 570 mol/m^3 的氢

收稿日期: 2005-01-26, 修回日期: 2005-05-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 29976002)

作者简介: Rajab A. Atibeni(1967-), 男, Libya Surman, 硕士研究生, 化学工程专业; 高正明, 通讯联系人, E-mail: gaozm@mail.buct.edu.cn.

氧化钠溶液, 反应完成后充分混合, 取样分析.

2.2 溶液

采用 HEC 250-HHX 作为非牛顿流体粘度添加剂, 其效果优于羧甲基纤维素钠(CMC)^[1,5]. HEC 不影响反应速率常数和化学分析^[1,4], 且添加后 HEC 溶液的 pH 值为 2~10, 受 pH 值影响也小于 CMC^[5,6], 其流动特性用哈克流变仪测得. 反应釜内假塑性流体的表观粘度相对应的平均剪切速率与搅拌转速成正比:

$$\gamma = K_S N, \quad (1)$$

其中, 六直叶涡轮桨 K_S 为 11.5^[10].

0.1% 和 0.5% HEC 体系剪切速率与粘度的关系见图 2. HEC 的表观粘度随着剪切速率的增加而减小, 随浓度增加减小趋势更明显. 因此, 在本实验范围内, HEC 溶液表现出一定的非牛顿流体流变特性, 不同于文献[4].

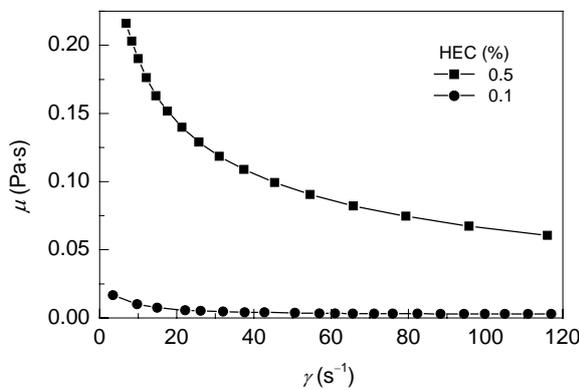
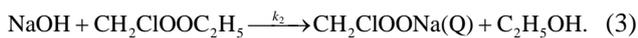
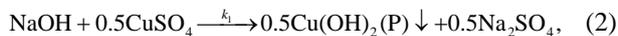


图2 剪切速率和粘度的关系
Fig.2 Calibration curves for the viscosity

3 反应体系

3.1 平行竞争反应体系

选取硫酸铜沉降反应与氯乙酸乙酯水解反应的平行竞争反应体系作为研究微观混合的工作体系^[8], 且该反应体系适于非牛顿流体粘性溶液, 分析方法简单可靠. 反应方程式如下:



反应结果用副产物的收率 X_Q 表示:

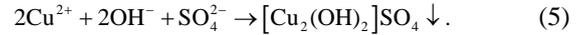
$$X_Q = n_Q / (n_P + n_Q). \quad (4)$$

由于 $k_1 [\approx 10^7 \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})] \gg k_2 [\approx 0.023 \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})]$, 对于理想混合 $X_Q \rightarrow 0$, 对于完全离解 $X_Q \rightarrow 0.33$ (没有副反应的情况下), 实际混合应介于二者之间, 即 $0 < X_Q < 0.33$,

因此 X_Q 的大小可以作为衡量微观混合效果的指标.

3.2 氢氧化铜的沉淀反应(副反应)

在本实验操作条件下, 该体系伴有以下副反应:



为排除副反应对 X_Q 的影响, 必须准确测得残留于溶液中的 Cu^{2+} 的量^[9]. 铜离子的物质的量采用 WFJ723 型可见分光光度计(波长选取 800 nm)测定. 由图 3 可知, 在 HEC 溶液中, 铜离子物质的量与吸光度呈线性关系.

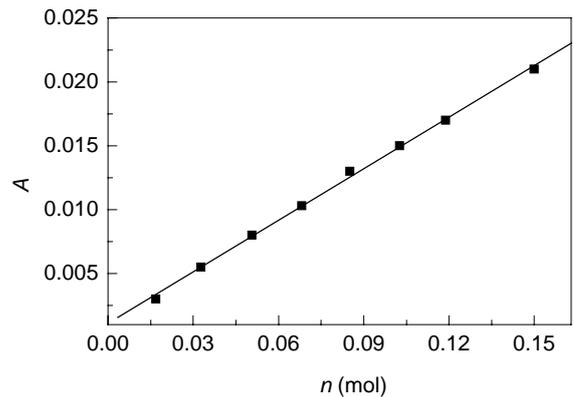


图3 铜离子摩尔量和吸光度标定曲线
Fig.3 Calibration curve at the wavelength of 800 nm

将氢氧化钠溶液缓慢加入到硫酸铜溶液中, 反应结束后, 反应液样品在 16000 r/min 转速下离心 30 min, 以保证沉淀完全析出, 将得到的澄清的铜离子溶液取样分析.

副反应对最终反应液中铜离子物质的量的影响因子 f 可用下式计算:

$$f = n_1 / n_0, \quad (6)$$

其中, n_1 为因生成 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ 而沉淀的铜离子的物质的量, n_0 为加料中全部铜离子的物质的量. 该副反应的反应速率约为 $10^{11} \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 为快速反应^[11]. 在实验范围内, 加入物料中的铜离子约有 20% 参与副反应而形成 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ 沉淀, 该比值恒定. 本实验条件下测得的 f 值为 0.2(0% HEC), 0.26(0.1% HEC) 和 0.29(0.5% HEC).

3.3 空白实验

在实验条件下, 反应系统中的铜离子常过量, 反应全部结束后, 部分铜离子残留在溶液中, 用空白实验测定残余的铜离子量^[8]. 空白实验与正常操作一样, 但只有沉淀反应而没有酯的水解反应.

空白实验中反应液的吸光度为 A_b , 在正常实验中,

加入氢氧化钠前后的吸光度为 A_1 和 A_2 , 由此反应体系最终的副产物收率 X_Q 与吸光度的关联式为

$$X_Q = n_Q / (n_p + n_Q) = (A_2 - A_b) / [A_1(1 - f) - A_b]. \quad (7)$$

4 结果与讨论

4.1 加料时间的影响

为排除宏观混合对平行反应产物分布的影响, 必须在宏观混合均匀的基础上进行微观混合实验, 宏观混合是否均匀可以通过测定加料时间曲线来确定. 加料时间对产物分布有非常直接的影响, 对于一个反应体系, 只有当加料时间足够长时, 才能消除宏观混合的影响.

0%, 0.1% 和 0.5% HEC 溶液中最低转速下的雷诺数 ($Re=ND^2/\nu$) 分别为 27075 ($N=45$ r/min), 1934 ($N=45$ r/min), 975 ($N=180$ r/min). 为此实验选用湍流程度最低的情况, 即最低转速 180 r/min. 0% 和 0.5% HEC 溶液中, 在液面附近处进料时, 通过改变加料时间考察其对 X_Q 的影响, 实验结果见图 4. 当进料时间超过 3500 s 时, X_Q 值已不再随进料时间延长而降低. 实验中其他操作条件的湍流程度均高于该条件, 相应的临界加料时间也小于此值. 因此, 本实验取 3500 s 为临界进料时间可消除所有操作条件下加料时间对微观混合的影响.

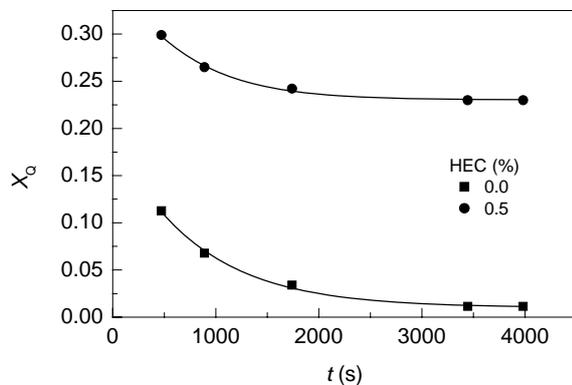


图 4 加料时间对 X_Q 的影响
Fig.4 Influence of injection time on X_Q

4.2 搅拌转速、加料位置和粘度的影响

由图 5 可见, 在两个加料位置, 随着搅拌转速的提高, 副产物收率 X_Q 明显下降. 其原因可能是: (1) 随着转速的提高, 槽内平均剪切速率增大, 非牛顿流体粘度减小, 因此能量耗散速率增加, 有利于混合; (2) 随着转速的提高, 湍流强度逐渐增加, 湍流分散提高, 湍流强度逐渐增加, 湍流分散后的最小微团尺寸也因此减小, 有助于分子级的扩散混匀, 从而使粘度所产生的分隔减少.

比较两个加料位置, 位于桨叶排出流区的 X_Q 值在

各转速下均低于液面处加料, 桨叶区的能量耗散远高于液面区. 从图还可以看出, 随着 HEC 浓度的增加, 其粘度急剧增加, X_Q 随之增大. 在相同转速(180 r/min)下, 桨叶端部加料, 在 0%, 0.1% 和 0.5% HEC 溶液中 X_Q 值分别为 0.011, 0.14 和 0.23. 但随着 HEC 的加入, 粘度的增加对 X_Q 的影响有所减缓, 微观混合效果随粘度增加而变弱, 因为粘度增加导致沉淀反应动力学速率降低, 而水解反应速率相对增加, 导致 X_Q 增大.

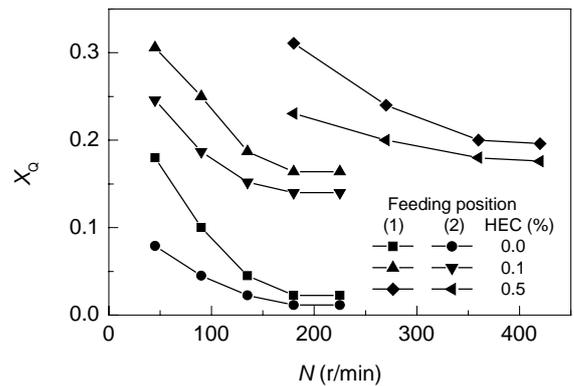


图 5 搅拌转速、加料位置与粘度对 X_Q 的影响
Fig.5 Influences of turbine speed, feeding position and viscosity on X_Q

5 结论

(1) 采用改进的硫酸铜沉降反应和氯乙酸乙酯水解反应的快速平行竞争反应体系应用于 HEC 非牛顿流体溶液的微观混合特性, 综合分析了该反应体系伴有的副反应对微观混合的影响, 在本实验情况下其影响因子分别为 0.2(0% HEC), 0.26(0.1% HEC) 和 0.29(0.5% HEC).

(2) 在非牛顿流体溶液中, 随着粘度的增加, 相同转速下副产物收率增大, 但随着 HEC 浓度的增加, 粘度增加的影响有所减缓, 溶液表现出一定的非牛顿特性. 桨叶区加料的副产物收率低于液面处加料.

符号表:

A 吸光度	C 桨叶离槽底距离 (m)
D 桨叶直径 (m)	H 液位高度 (m)
k 反应速率 [$m^3/(mol \cdot s)$]	K_S Metzner 常数
N 搅拌转速 (r/min)	n 铜离子物质的量 (mol)
n_p 生成氢氧化铜的物质的量 (mol)	
n_Q 生成氯乙酸乙酯钠的物质的量 (mol)	
R 搅拌槽直径 (m)	t 加料时间 (s)
X_Q 氯乙酸乙酯钠收率	ν 运动粘度 (m^2/s)
γ 剪切速率 (s^{-1})	μ 粘度 (Pa·s)

参考文献:

[1] Baldyga J, Bourne J R. Turbulent Mixing and Chemical Reactions (Part II) [M]. New York: John Wiley & Sons, 1998. 659-660.
[2] 张伟, 董师孟, 戴干策. 非牛顿流体的微观混合 [J]. 华东理工大学学报, 1999, 10: 581-585.

- [3] 顾培韵, 孙建中, 潘勤敏. 间歇反应器的微观混合特性 [J]. 化工学报, 1994, 1: 106–111.
- [4] Gholap R V, Petrozzi S, Bourne J R. The Influence of Viscosity on Product Distribution of Fast Competitive Chemical Reactions [J]. Chem. Eng. Technol., 1994, 17: 102–107.
- [5] Bourne J R, Hilber C P, Petrozzi S. The Influence of Viscosity on Micromixing in Turbulent Flows [J]. Chem. Eng. Process., 1989, 25: 133–139.
- [6] Bourne J R, Gholap R V, Rewatkar V B. The Influence of Viscosity on the Product Distribution of Fast Parallel Reactions [J]. Chem. Eng. J., 1995, 58: 15–20.
- [7] Fournier M C, Falk L, Villermaux J. A New Parallel Competing Reaction System for Assessing Micromixing Efficiency—Experimental Approach [J]. Chem. Eng. Sci., 1996, 51: 5053–5064.
- [8] Brucato A, Ciofalo M, Grisafi F, et al. On the Simulation of Stirred Tank Reactors via Computational Fluid Dynamics [J]. Chem. Eng. Sci., 2000, 55: 291–302.
- [9] Zhao D, Muller J, Smith M. Micromixing in Boiling and Hot Sparged Systems [J]. Trans. IChemE., 2002, 80: 880–886.
- [10] 时钧, 汪家鼎, 全国琼. 化学工程手册, 第2版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 5–27.
- [11] Perrin D D. The Hydrolysis of Copper(II) Ion [J]. J. Chem. Soc., 1960, 8: 3189–3196.

Micromixing of Viscous Fluid in a Stirred Tank with Rushton Turbine

Rajab A. Atibeni, GAO Zheng-ming, MIN Jian, CONG Hai-feng

(School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The influence of viscosity on the micromixing of non-Newtonian fluid was investigated by using parallel competing reactions. The experiments were carried out in a stirred tank of 0.476 m diameter agitated by a Rushton turbine. Hydroxyethyl cellulose (HEC 250–HHX) water solution at 0.1% and 0.5% (ω) concentrations was used as viscous fluid in the experiments. The two parallel competing reaction systems (reaction of cupric sulfate and sodium hydroxide competing with alkaline hydrolysis of ethyl chloroacetate) as working system were improved and successfully applied in the viscous fluid as working reactions. The effects of feeding time, impeller speed, feeding position and viscosity on the yields of by-product (X_Q) were investigated. The experimental results show that X_Q strongly depends on the viscosity of the liquid. X_Q increases greatly as the viscosity of HEC solution increases. As expected, feeding at the impeller region has a lower X_Q than feeding at the liquid surface due to the difference of local energy dissipation. The results are of importance to the optimum design of stirred reactors with non-Newtonian fluid of high viscosity.

Key words: micromixing; non-Newtonian fluid; viscosity; parallel reaction