

文章编号: 1000-5013(2008) 01-0049-03

Fe^{II} (EDTA) 溶液吸收 NO 的传质反应动力学

荆国华, 黎 理, 郑 娜

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 在双驱动磁力搅拌釜内, 探讨 Fe^{II} (EDTA) 溶液吸收 NO 的传质反应动力学. 实验结果表明: 在 pH 值为 6. 0, 温度为 50 ℃ 的实验条件下, Fe^{II} (EDTA) 溶液吸收 NO 气体为快速拟一级反应, 所得二级反应速率常数 $k_2 = 1. 41 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. 实验增强因子与吸收液浓度的平方根成正比, 将其与膜模型计算得到的理论增强因子进行比较, 两者最大误差小于 6%.

关键词: Fe^{II} (EDTA); NO; 传质反应动力学; 双搅拌釜

中图分类号: TQ 021. 4; TQ 013. 2 文献标识码: A

Fe^{II} (EDTA) 溶液吸收 NO 时, NO 的传质过程实际上是一个伴有化学吸收的传质反应过程. 本文主要从动力学分析的角度出发, 考察该反应体系的动力学区域、反应级数、反应速率常数, 以及化学吸收增强因子与吸收液浓度之间的关系.

1 吸收 NO 反应动力学区域的确定

1. 1 确定方法

实验方法参见文[1]. 在研究某一传质反应体系时, 需考虑影响传质及反应的各种因素. 首先应对过程的类型进行分类, 通常简单分为反应控制、传质控制(气膜或液膜控制)、传质及反应同时影响吸收速率, 但更严格的分类是将其分为不同的动力学区域. 由于各动力学区域的特点不同, 故各种因素对它的影响也不同. 以膜模型为例, 对反应动力学区域的影响因素如表 1 所示. 表中, $C_{B,L}$ 为液相主体中反应物 B 的浓度, p 为气相主体中溶质 A 的分压, S 为相界面积, V_L 为液相持液量, k_L, k_G 分别为液相、气相传质系数, k_2 为二级反应速率常数. 根据表 1, 可按下列步骤进行动力学区域的确定. (1) 其余条件均保持不变而仅改变液相体积. 若吸收速率不随液相体积而变, 则为区域 A 到 D; 反之, 则为 E 到 H. (2) 若为区域 A 到 D, 可通过改变液相物理传质系数来分析. 与 k_L 有关, 为区域 A 或 C; 否则, 为区域 B 或 D. 若确定的区域为 E 到 H, 则改变两相接触界面. 若有关, 则为区域 E 到 G; 否则为区域 H. (3) 改变液相主体浓度可分区域 B 和 D, 若吸收速率与 $C_{B,L}$ 有关, 为区域 D; 若无关, 为区域 B. 对区域 A 与 C 及 G 与 E, F 的区分, 应通过具体的速率方程来计算. 表中, 动力学区域 A 为瞬时反应, B 为界面瞬时反应, C 为快速反应, D 为快速拟 m 级反应, E 为中速反应, F 为拟级中速反应, G 为慢速反应, H 为液相主体极慢反应. “+”表示受此因素影响, “-”表示不受此因素影响, “?”表示有可能受此因素影响, 但速率方程不变.

表 1 影响伴有化学反应吸收的因素

Tab. 1 The factors influencing the absorption reaction

区域	A	B	C	D	E	F	G	H
$C_{B,L}$	+	-	+	+	?	?	+	+
p	+	+	+	+	?	?	+	+
A	+	+	+	+	+	+	+	-
V_L	-	-	-	-	+	+	+	+
k_L	+	-	+	-	?	?	+	-
k_G	+	+	+	+	?	?	+	-
k_2	-	-	+	+	?	?	+	+

收稿日期: 2007- 04- 26
作者简介: 荆国华(1975-), 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事环境污染控制新技术的研究. E- mail: zhoujing@ hqu. edu. cn.
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20706022); 福建省自然科学基金资助项目(D0610013); 福建省青年科技人才创新项目(2005J027); 华侨大学高层次人才引进科研启动基金(04BS311)

1.2 反应动力学区域

根据动力学区域的确定方法, 考察各种因素对吸收速率的影响, 如表 2 所示. 实验的基本条件: 压力 $P=0.101\text{ MPa}$, 温度 $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$, 液相搅拌速率 $n_L=130\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 气相搅拌速率 $n_G=250\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 液相吸收剂浓度 $C_L=10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, NO 的体积分数为 0.02% , 气体总流量 $G=1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. 表 2 数据表明, 液相体积变化对 NO 气体吸收速率没有影响, 可初步确定为区域 A 到 D. 再通过改变液相搅拌速率 n_L 来改变液相传质系数 k_L . 实验发现液相传质系数对吸收速率没有影响, 故吸收反应在区域 B 或区域 D. 根据以上结果, 仅改变液相反应物浓度 $C_{B,L}$ 来区分区域 B 和区域 D, 结果发现吸收速率随之变化, 故可排除区域 B. 因此, 最后可确定本实验条件下, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})$ 溶液吸收 NO 气体为快速拟 m 级反应.

2.2 反应级数和反应速率常数

一般地, 伴有化学反应的传质速率可用表示为

$$\left. \begin{aligned} N_A &= K_G(p_G - p^*), & N_A &= k_G(p_G - p_i), \\ N_A &= E k_L C_i, & \frac{1}{K_G} &= \frac{1}{k_G} \frac{1}{EH k_L}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式(1)中, N_A 为化学吸收速率, K_G 为气相总传质系数; p_G 为 NO 在气相中的分压, p^* 为与液相主体浓度相平衡的气相分压, p_i 为界面上气相分压, C_i 为液相界面浓度, E 为增强因子, H 为溶解度系数, k_G 为气相传质系数, k_L 为液相传质系数. 由于 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})$ 溶液吸收 NO 气体为快速反应, 则反应主要在近界面处进行, 液相主体中 C_L 实际为零. 根据亨利定律, 应用界面上的相平衡关系 $C_i = H p_i$, 有 $C_L = H p^*$, 则式(1)中 p^* 也为零. 由此可得到

$$C_i = H(p_G - N_A/k_G), \quad E = N_A/k_L C_i. \quad (2)$$

本实验装置参见文[2]. 根据文[2]描述的方法, 可得到本反应体系 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的气相传质系数 $k_{G,\text{NO}}=8.632\text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa})^{-1}$, 液相传质系数 $k_L=2.983\times10^{-5}\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 采用双搅拌釜装置, 当气相搅拌速率为 $120\sim800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 液相搅拌速率为 $100\sim187\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 其全混数接近于 1. 因此, 可以将釜的气、液相出口组成作为釜内气、液相的浓度. 即 $p_G=p_{\text{out}}$. 对于一定初始浓度的吸收剂, 改变 NO 气体进口浓度, 通过物料衡算计算出吸收速率, 根据式(2)可计算得到 C_i . 以 N_A 对 C_i 作图, 可得出两者之间具有很好的线性关系, 如图 1 所示. 图 1 中, 曲线 1, 2, 3, 4 的 C_i 分别为 10, 20, 30, 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 这表明该吸收反应对 NO 为一级. 其快速拟 m 级反应的传质速率表达式为^[3]

$$N_A = \sqrt{2k_2DC_i^{m-1}C_{B,L}/(m+1)}, \quad (3)$$

式(3)中, D 为扩散系数. 由图 1 可得到, $N_A \propto C_i$, $m=1$, 即证明本反应为快速拟 1 级反应. 即与 NO 的界面浓度 C_i 相比, $C_{B,L}$ 足够大, 使得 $(C_{B,L}-C_{B,i})$ 占很小部分, 可将 C_B 作为常数. 反应速率可表示为 $r=k_2C_B C \approx k_2C_{B,L} C = k_1 C$. 其中, $k_1=k_2C_{B,L}$ 为拟一级反应速率常数. 对式(3)两边取对数, 以 $\ln N_A$ 对 $\ln C_i$ 作图, 可得到平均二级反应速率常数 $k_{2\text{avg}}=1.41\times10^8\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$. 将此结果与文[4]的相关研究结果进行比较, 发现在搅拌釜实验装

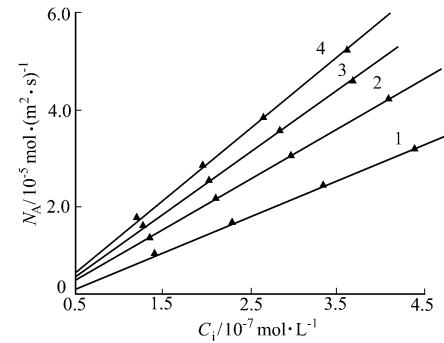


图 1 NO 界面浓度对吸收速率的影响
Fig. 1 The effect of concentration of NO at gas-liquid phase on the absorption rate

置中得到的速率常数的数量级基本都是 10^8 .

3 增强因子

根据式(2)和图 1 中的数据,可计算得到不同吸收液浓度下的实验增强因子 E ,以增强因子对吸收液浓度的平方根作图,可知两者之间成线性关系, $E = 24\,278\,C_{\text{B,L}}^{0.5}$. 对于气液吸收体系,一般可用膜模型来描述其传质反应过程,其拟一级反应膜内转化系数 $\gamma = \sqrt{k_1 D / k_t}$. 当 $\gamma \geq 3$ 后,液膜传质系数只取决于 1 级反应速率 k_1 及扩散系数 D ,而与膜厚或物理传质系数无关,其物理含义是反应速率足够快,在液膜之内已全部完成,故与膜厚无关. 此时 $E = \gamma$, 即 $E = \sqrt{k_1 D / k_t}$. 式中, $k_1 = k_2 C_{\text{B,L}} = 1.43 \times 10^8\,C_{\text{B,L}}$. 文[5]报道, $50\,^\circ\text{C}$ 时的 NO 在液相中的扩散系数 $D_{\text{NO}} = 4.1 \times 10^{-9}\,\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 由此可计算出理论增强因子,并与实验值比较,两者的最大误差不超过 6%. 可见, Fe^{II} (EDTA) 溶液吸收 NO 可采用膜模型来模拟.

4 结束语

在本实验条件下,通过改变液相体积、液相搅拌速率 n_L 、液相反应物浓度 $C_{\text{B,L}}$, Fe^{II} (EDTA) 溶液吸收 NO 气体反应动力学区域为快速拟 m 级反应. 测定吸收速率与 NO 界面浓度的关系,进一步得出该吸收过程为快速拟一级反应,得到二级反应速率常数 $k_2 = 1.41 \times 10^8\,\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,实验增强因子与吸收液浓度的平方根成正比, $E = 24\,278\,C_{\text{B,L}}^{0.5}$. 应用膜模型计算理论增强因子,并与实验值进行比较,发现两者吻合较好,最大误差小于 6%.

参考文献:

- [1] 荆国华,唐双益,黎理. Fe^{II} (EDTA) 溶液吸收 NO 的工艺参数影响[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2007,28(2): 166-169.
- [2] 马碧瑶. 络合吸收 NO 传质反应动力学及 Fe^{III} 生物还原研究[D]. 杭州:浙江大学,2004.
- [3] 谭天恩,金一中,骆有寿. 传质-反应过程[M]. 杭州:浙江大学出版社,1990: 89-92.
- [4] DEMMINK J F, VAN GILS I C, BEENACKERS A A. Absorption of nitric oxide into aqueous solutions of ferrous chelate accompanied by instantaneous reaction[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36: 4914-4927.
- [5] SHI Y, LITTLEJOHN D, CHANG S G. Kinetics of NO absorption in aqueous iron(II) bis(2,3-dimercapto-1-propanesulfonate) solutions using a stirred reactor[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996, 35(5): 1668-1672.

Absorption of NO in Aqueous Fe^{II} (EDTA) Solution of Mass Transfer and Kinetics

JING Guo-hua, LI Li, ZHENG Na

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The mass transfer and kinetics of the absorption of NO in aqueous Fe^{II} (EDTA) solutions were studied in a double-stirred reactor. The results indicated that the chelation of NO to Fe^{II} (EDTA) was the pseudo-first order reaction model. The forward second-order rate constant was determined from experimental results and found to be $1.41 \times 10^8\,\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ at pH 6.0 and $50\,^\circ\text{C}$. The experimental enhancement factor was linear fit to the square root of the concentration of the absorption solution. Comparing the experimental value with the data calculated from film model, the maximum error was found to be less than 6%, which is permitted in the research of gas-liquid reaction.

Keywords: Fe^{II} (EDTA); NO absorption; mass transfer and kinetics; double-stirred reactor

(责任编辑: 黄仲一)