

第三组分强化气液传质的研究进展

贾学五

(天津大学化工学院化学工程联合国家重点实验室,天津 300072)

摘要:综述了加入第三组分强化气液传质过程的研究,分别介绍了表面活性剂、固体微粒以及第二液相作为第三组分加入对气液传质过程的增强研究,叙述并讨论了强化传质机理研究的最新进展。

关键词:气液传质;表面活性剂;固体微粒;第二液相

中图分类号:TQ053

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0027-04

Progress of effect of the third substance on gas liquid mass transfer enhancement

JIA Xue-wu

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The effect of the presence of the third substance on mass transfer enhancement is systematically reviewed. The enhancement of mass transfer by adding surfactants, solid particles and a second liquid is introduced separately. The mechanism of gas liquid mass transfer enhancement is reviewed. The latest developments are also predicted.

Key words: gas liquid mass transfer; surfactant; solid particles; the second liquid phase

随着现代工业的发展,能源短缺、环境持续恶化已成为世界各国所面临的严重问题。气液传质过程在化工中具有非常广泛的应用,精馏、吸收、气液反应、水处理等过程中气液传质都是最关键的环节。越来越多的研究者试图通过各种各样的方法来改变气液传质的状态,以期能够降低传质过程的能耗,提高传质效率,从而可以减小设备尺寸,简化工艺流程,进而降低投资和操作费用,实现工业生产低耗高效地进行^[1]。在强化气液传质的方法中,加入第三组分是重要方式之一。

第三组分对气液界面传质过程的影响已得到越来越多人的关注,目前作为第三组分加入到体系内的质量添加剂主要有表面活性剂^[2-5]、固体微粒^[6]、第二液体分散相^[7]等,下面从这3个方面分别进行综述。

1 表面活性剂强化

近些年来,从实验方面开展表面活性剂对气液传质过程影响的研究比较活跃,在传质过程中添加表面活性剂有2方面的原因,一是引起界面张力的变化,引起 Marangoni 对流的产生从而促进传质;二是希望提高气泡在液相中的分散性,减少或阻止气泡的聚并,以增加传质面积,从而增强总包传质系数 $k_L a$ 。

Gómez-Díaz 等^[3]以鼓泡塔作为气液接触装置,

研究了表面活性剂对水-CO₂ 传质过程的影响,发现随表面活性剂十烷基三甲基溴化铵(DTABr)浓度的增大,总包传质系数 $k_L a$ 在较低浓度处会出现一个最大值,而后随浓度的增大下降比较明显。表面活性剂分子结构特征会对气液传质过程产生重要影响^[8]。具有较短烷基链的表面活性剂对传质具有促进作用,长链的表面活性剂对传质具有抑制作用,而中等长度链的表面活性剂在低浓度时促进传质,在高浓度时则抑制传质。由此可见,表面活性剂的浓度对气液传质速率也有很大的影响,需要在选择表面活性剂对气液传质速率进行调控时给予关注。

Nafey 等^[9]在研究海水蒸发制淡水的实验中加入表面活性剂十二烷基硫酸钠(SLS),来考察表面活性剂对液体蒸发过程的影响。实验结果显示,在表面活性剂质量分数为 0.005%、0.01%、0.02%、0.03% 时分别增大蒸发量 0.7%、2.5%、4.7%、7%,增强效果比较明显。并且对蒸发得到的蒸馏水进行检测,没有检测到表面活性剂的存在,说明这是一种非常有效而且安全的增强蒸发量的手段。

孙健等^[10]从理论角度对表面活性剂强化水蒸汽被溴化锂水溶液吸收过程进行分析。作者从微观角度分析添加表面活性剂后气液两相以及固液两相界面的变化,解释了 Marangoni 对流形成的原因。认为吸收过程中,表面活性剂分子在气液界面分布不均衡,产生表面张力梯度,驱使 Marangoni 对流效

应出现,使传质得到强化。

2 固体微粒强化

固体微粒强化气液传质过程的研究非常广泛,在一些领域中已经有应用。根据加入的微粒的大小,大致可以分为 2 类:微米级微粒,比如活性炭颗粒^[11]、空心玻璃微球、聚丙烯颗粒^[6]等;纳米级颗粒,主要是加入纳米粒子配成纳米流体^[12-13]。

Mena 等^[6]利用鼓泡塔考察了聚苯乙烯和空心玻璃微球固体颗粒对空气中氧气向水中传递过程的影响,结果表明,聚苯乙烯颗粒的加入对传质过程产生了消极影响。而对于空心玻璃微球,当颗粒的体积分数比较小时对传质系数有增大效果,随着体积分数的增加,反而对传质有抑制作用。作者提出 2 种可能的原因:第一,在低浓度时,液体黏度改变不大,但是会增强表面更新以及液膜的湍动,从而增大液相传质系数 k_L ,另一方面,固体微粒的加入会阻碍气泡聚并,增大了气液传质面积,综合以上原因,在低浓度时会增大总包传质系数 $k_L a$ 。当固体颗粒体积含量高的时候,一方面,液体黏度增大,表面更新减慢,并且在气液界面上会有固体颗粒,阻碍气体向液相传质,减小了传质系数 k_L ;另一方面,减小气含率,减小了气液比表面积。所以体积含量高的时候,传质被抑制。固体颗粒对总包传质系数的双重影响在其他文献中也有提到。Schmitz 等^[14]认为固体颗粒能够改善液体的混合和气体的分散,有利于传质效率的提高,并认为固含率是影响气液体系传质过程的主要因素之一。

李少刚等^[15]采用搅拌釜研究了 ZSM-5 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 对水吸收二氧化碳的增强作用。考察了气相浓度、初始压力和固含率对增强因子的

影响。结果表明,初始压力与气相浓度对吸收具有显著影响,增强因子随初始压力与气相浓度的增大而减小。固含率对增强因子的影响为,当固含率 $< 0.4 \text{ kg/m}^3$ 时,增强因子随固含率的增加迅速增大;当固含率 $> 0.4 \text{ kg/m}^3$ 时,增强因子的增加逐渐变缓并最终趋于恒定值。作者还提出了一个一维非均相传质模型并进行了理论求解,模拟预测值和实验结果吻合良好。

Qian 等^[16]考察了在单乙醇胺吸收 CO_2 的过程中加入活性炭微粒来强化吸收过程,实验结果显示,活性炭可以最大提升 10% 的吸收率。Alper 等^[11]在 Na_2S 水溶液吸收 CO_2 过程加入活性炭,结果发现,增强因子可以达到 1.6。

唐忠利等^[12]选择以无水乙醇为基液,加入粒径各为 5、25、60 nm 的 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 和 TiO_2 纳米粒子,通过 CO_2 鼓泡吸收实验来分析纳米流体对纳米流体强化 CO_2 鼓泡吸收的影响。实验结果显示,纳米粒子的加入对气液吸收过程具有强化作用,纳米流体强 CO_2 吸收的机理可归纳为纳米粒子的加入引发了基液内部的微对流,提高了基液的扩散性能,引入了传输效应,抑制了气泡的聚并,增加了 CO_2 在流体中的气含率,进而强化了 CO_2 在纳米流体中的吸收速率。

Kim 等^[13]用自行设计的光学系统测试了加入 3 种纳米粒子 [Cu (50 nm)、 CuO (47 nm) 和 Al_2O_3 (33 nm)] 之后水对氨的泡状吸收情况,并考察了氨水溶液的初始浓度和质量分数等因素对氨泡状吸收效果的影响。他们分别测试了质量分数为 0.01%、0.05% 和 0.10% 的 3 种颗粒与质量分数为 0、0.8%、14.3% 和 18.7% 的 4 种初始氨水组合的 12 种情况下氨的泡状吸收,并且定义加入纳米颗粒之

(上接第 26 页)

- [23] Liu Bitao, Peng Lingling. Facile formation of mixed phase porous TiO_2 nanotubes and enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 571 (3): 145 - 152.
- [24] Lu Bingan, Li Xiaodong, Wang Taihong, *et al.* WO_3 nanoparticles decorated on both sidewalls of highly porous TiO_2 nanotubes to improve UV and visible-light photocatalysis [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 3900 - 3906.
- [25] Xu Lin, Xing Ruiqing, Song Jian, *et al.* ZnO-SnO_2 nanotubes surface engineered by Ag nanoparticles: Synthesis, characterization, and highly enhanced HCHO gas sensing properties [J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 2174 - 2182.
- [26] Zhao Changhui, Zhang Guozhi, Han Weihua, *et al.* Electrospun $\text{In}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ heterostructure nanotubes for highly sensitive gas

sensor applications [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 6491 - 6497.

- [27] Ji Young Ahn, Ji Hoon Kim, Kook Joo Moon, *et al.* Incorporation of multiwalled carbon nanotubes into TiO_2 nanowires for enhancing photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells via highly efficient electron transfer [J]. *Solar Energy*, 2013, 92: 41 - 46.
- [28] Sudeshna Chaudhari, Madhavi Srinivasan. 1D hollow Fe_2O_3 electrospun nanofibers as high performance anode material for lithium ion batteries [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 23049 - 23056.
- [29] Luo Wei, Hu Xianluo, Sun Yongming, *et al.* Electrospun porous $\text{Zn-Co}_2\text{O}_4$ nanotubes as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8916 - 8921.
- [30] Ren Bo, Fan Meiqing. Hollow NiO nanofibers modified by citric acid and the performances as supercapacitor electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 92 (1): 197 - 204. ■

后与之前氨的平均吸收速率之比为有效增强因子 $R_{\text{eff. abs}}$ 。实验结果表明, Cu 纳米粒子在 3 者中起到了最好的强化作用; 氨的有效增强因子分别随纳米颗粒的质量分数和氨水溶液的初始浓度增加而增加, 在 0.1% 的 Cu 和 18.7% 的氨水组合情况下, 氨的有效增强因子 $R_{\text{eff. abs}}$ 最大, 为 3.21。

总而言之, 由于影响纳米流体气液传质的因素很多且复杂, 还有部分因素相互关联, 使得研究纳米流体对气液传质影响的机理具有很大的难度。因此, 纳米流体对气液传质的机理还没有一个统一的理论表述, 还需要进一步地展开研究。

3 第二液相强化

当第二液相具有比连续液相更高的气体溶解度, 且在连续液相中分散很好时, 对气体微溶于液相的吸收过程有较高的增强作用。目前主要的研究和应用集中于吸收操作过程和生物化工的氧传质过程。

臧晓红等^[17]在气升式内环流反应器中分别考察了微量乙醇、叔丁醇和季戊四醇对氧的液相体积传质系数的影响。结果表明, 向空气-水体系中添加微量醇类物质可以明显改善气液传质性能, 使液相总体积传质系数 $k_L a$ 增大, 同时醇类物质强化气液传质存在一极限浓度, 超过此浓度后, 氧的液相体积传质系数略有降低。Yang 等^[18]研究了低表面张力物质乙醇对氯化锂水溶液-水蒸汽体系吸收过程的影响。正如所预料的那样, 气相或液相中乙醇的加入改善了水蒸汽的脱除效果, 并且发现乙醇加入到气相中要比加入到液相中对水蒸汽的脱除率更大, 并将这种现象归结于 Marangoni 效应作用的结果。Wu 等^[19]以三甘醇(TEG)/二甘醇(DEG)溶液-水蒸汽吸收体系为研究对象, 将低表面张力物质乙醇加到吸收剂溶液中, 观察到由表面张力差造成的界面扰动, 传质效果得到增强。

Moraveji 等^[20]在气升式内环流反应器中考察甲醇、乙醇、正丙醇和正丁醇在体积分数为 0~1% 时对气含率及总包传质系数的影响。加入这几种醇类之后, 气泡直径变小, 气含率增大, 比表面积增大, 总包传质系数增大。提出了关联式见式(1), 关联效果很好。

$$Sh = 0.15Re^{2.5/3}Sc^{0.5}Bo^{0.22} \quad (1)$$

Zhang^[21]考察了在搅拌釜中 CO_2 吸收过程中加入第二液相(庚醇、辛醇、异戊基醇、庚烷、辛烷和异辛烷)来强化吸收过程。实验结果显示, 不同的第

二液相相对吸收过程的增强因子不同。最佳的实验条件是第二液相体积分数 5%, 搅拌转速为 670 r/min。在实验用到的物系中, 醇类比烷烃类增强效果要强 20%。

Muñoz 等^[22]综合介绍了第二液相增强气液传质的主要原因是由于液相界面发生了变化。加入第二液相之后, 气液边界层的扩散会被抑制, 但是, 第二液相会增大比表面积, 同时第二液相在表面积累, 会增大对气体的溶解度, 从而提升表面浓度, 就像一个水库一样, 暂时存储气体, 提高传质推动力。

高洪涛等^[23]研究了在静态池吸收实验中将有机液体(正辛醇、仲辛醇、异辛醇和正己醇)分别添加和两两混合添加, 测试其对溴化锂溶液吸收水蒸汽的影响, 从而探寻不同第二液相对传质的促进或者抑制作用。实验结果表明, 混合添加后的效果和其中较好的添加剂单独添加的效果接近。正辛醇在 4 种第二液相中增强效果最好。

李文秀等^[24]在气升式搅拌反应器中, 利用水对微溶气体 CO_2 (常压和室温条件) 的物理吸收过程, 考察加入辛醇(有机分散相)对传质过程中体积传质系数和增强因子的影响。研究辛醇加入(体积分数 1%~5%)、搅拌速率(200~700 r/min)、气体流速(350~700 L/min)变化对吸收效果的影响, 用插值函数微商法确定体积传质系数。结果表明, 向水体系中加入少量辛醇可以明显改善吸收效果, 体积传质系数随辛醇加入体积分数的增加呈现先增加后减小的趋势, 当辛醇加入的体积分数为 4% 左右时吸收效果最好。增强因子与 CO_2 分配系数、扩散系数有关, 与吸收效果呈线性关系, 最大增强因子为 2.76。

4 结论

综述了加入表面活性剂、固体微粒、第二液相强化气液传质的研究。气液传质是一个非常重要的课题, 研究非常有意义。充分认识气液传质的特点, 探索界面相变与传质耦合机理是发展具有普适性和预测能力较强的非线性传质理论的前提, 对于实现气液传质的最大化有较大的参考价值。但强化气液传质还有许多研究有待开展。未来的研究热点将可能集中在以下 4 个方面。

(1) 现有的研究大都是在小型的实验室规模实验装置中进行气液接触, 为间歇或半间歇式实验。而实际的工业过程多是连续大流量操作, 因而有必要在鼓泡塔、气升塔等中试塔式设备上气液传

质增强实验,以获得更接近工业实际的数据,更快地实现工业转化。

(2)要能在微观上观察气液界面外的运动行为、气泡之间的相互作用以及气泡聚并和破裂,通过比较加入第三组分前后这些方面的变化来探究传质增强的机理。

(3)根据表面活性剂、固体微粒和第二液相强化气液传质机理的类似性和差异性,总结第三组分对气液传质作用的一般性规律,探索强化传质的有效途径和方法。

(4)对第三组分强化气液传质过程系统化、理论化的认识较少,基本上实验结果各异,理论模型过于简化。研究者需从物理、化学和流体动力学等多方面详细深入研究气液传质特性,以便改进现有传质模型,使其更接近实际,为加入第三组分强化气液传质的过程开发和设计奠定科学的理论基础。

参考文献

- [1] Sherwood T K, Pigford R L, Wilke C R. Mass transfer [M]. New York: McGraw-Hill, 1975.
- [2] Hebrard G, Zeng J, Loubiere K. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(1): 132 - 138.
- [3] Gómez-Díaz D, Navaza J M, Sanjurjo B. Mass-transfer enhancement or reduction by surfactant presence at a gas-liquid interface [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(5): 2671 - 2677.
- [4] Moraveji M K, Mohsenzadeh E, Fakhari M E, et al. Effects of surface active agents on hydrodynamics and mass transfer characteristics in a split-cylinder airlift bioreactor with packed bed [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(7): 899 - 905.
- [5] Jamnongwong M, Loubiere K, Dietrich N, et al. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant: Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(3): 758 - 768.
- [6] Mena P, Ferreira A, Teixeira J A, et al. Effect of some solid properties on gas-liquid mass transfer in a bubble column [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2011, 50(2): 181 - 188.
- [7] García-Abuín A, Gómez-Díaz D, Navaza J M, et al. Hydrodynamics of a carbon dioxide/water/silicone oil bubble column [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 1108 - 1113.
- [8] García-Abuín A, Gómez-Díaz D, Navaza J M, et al. Effect of surfactant nature upon absorption in a bubble column [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(15): 4484 - 4490.
- [9] Nafey A, Mohamad M, Sharaf M. Enhancement of solar water distillation process by surfactant additives [J]. Desalination, 2008, 220(1): 514 - 523.
- [10] 孙健,付林,张世钢. 吸收式热泵中表面活性剂的强化机制研究 [J]. 制冷与空调, 2010, 10(3): 16 - 19.
- [11] Alper E, Ozturk S. The effect of activated carbon loading on oxygen absorption into aqueous sodium sulphide solutions in a slurry reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 1986, 32(2): 127 - 130.
- [12] 唐忠利,彭林明,张树杨. 纳米流体强化 CO₂ 鼓泡吸收实验 [J]. 天津大学学报, 2012, 45(6): 534 - 539.
- [13] Kim J K, Jung J Y, Kang Y T. The effect of nano-particles on the bubble absorption performance in a binary nanofluid [J]. International Journal of Refrigeration, 2006, 29(1): 22 - 29.
- [14] Schmitz M, Steiff A, Weinspach P-M. Gas/liquid interfacial area per unit volume and volumetric mass transfer coefficient in stirred slurry reactors [J]. Chemical Engineering & Technology, 1987, 10(1): 204 - 215.
- [15] 李少刚,朱春英,付涛涛,等. 分子筛/水浆料体系强化 CO₂ 吸收的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2013, 26(6): 940 - 945.
- [16] Qian J, Sun R, Ma L, et al. Study on CO₂ absorption enhancement by adding active carbon particles into MEA solution [A]. In: Cleaner Combustion and Sustainable World [C]. Berlin: Springer, 2013: 1367 - 1370.
- [17] 臧晓红,王军,刘延来,等. 微量醇及电解质强化气液传质的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2005, 21(3): 221 - 226.
- [18] Yang N-H, Chen Y-J, Liao C-C. Improved absorption in gas-liquid systems by the addition of a low surface tension component in the gas and/or liquid phase [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(22): 8823 - 8827.
- [19] Wu H, Chung T-W. Influences for the addition of ethanol to the absorption system on the interfacial disturbances and mass transfer performance [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(19): 7397 - 7404.
- [20] Moraveji M K, Sajjadi B, Davarnejad R. Gas-liquid hydrodynamics and mass transfer in aqueous alcohol solutions in a split-cylinder airlift reactor [J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34(3): 465 - 474.
- [21] Zhang Z. Mass transfer enhancement of gas absorption by adding the dispersed organic phases [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(6): 1066 - 1068.
- [22] Muñoz R, Daugulis A J, Hernández M, et al. Recent advances in two-phase partitioning bioreactors for the treatment of volatile organic compounds [J]. Biotechnology Advances, 2012, 30(6): 1707 - 1720.
- [23] 高洪涛,李豪. 界面活性剂的混合添加对溴化锂溶液吸收水蒸气的影响 [J]. 制冷学报, 2007, 28(3): 11 - 14. ;
- [24] 李文秀,陈凯,张志刚,等. 分散液相强化微溶气体吸收的研究 [J]. 化学工程, 2010, (2): 8 - 12. ■