中国科技论文在线 http://www.paper.edu.cn
第 56 卷 第 4 期 化 工 学 报 Vol. 56 No. 4
2005 年 4 月 Journal of Chemical Industry and Engineering (China) April 2005

研究论文

气液界面传质机理

马友光，余国琮
（天津大学化工学院，联合化学工程国家重点实验室，天津 300072）

摘要：提出了气液相际传质的推动力来源于界面不平衡的概念．针对气体吸收过程，以普遍化的化学势推动力方程为基础，导出了在有传质通量存在下的两相界面处的浓度关系，并针对不同情况进行了求解．提出了一个反映液相侧动力学状况的量纲 1 数 *Yo* ，*Yo* 越大界面处两相越偏离平衡．界面浓度是与 *Yo* 和液相主体浓度密切相关的．为验证本文模型，作者采用显微激光全息干涉技术对甲醇、乙醇、正丙醇静止吸收 CO_2 时的界面浓度进行了测定，实验结果表明了本文模型的正确性．

关键词：界面；非平衡；激光全息；干涉技术；气液传质；界面浓度
中图分类号：TQ 021.4 **文献标识码**：A **文章编号**：0438－1157（2005）03－0574－05

Note on mechanism of gas-liquid interfacial mass transfer of absorption processes

MA Youguang, YU Guocong
(*School of Chemical Engineering and Technology, State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin* 300072, *China*)

Abstract: The concept of interfacial non-equilibrium during mass transfer between gas and liquid was presented to explain the mechanism of interfacial mass transfer in which the driving force of gas-liquid interphase mass transfer was considered coming from the non-equilibrium. Based on the general chemical potential driving force equation, a concentration corrrelation between two phases at interface was derived and solved at different bulk liquid concentrations in the absorption process. The computational results showed that the interfacial concentration of absorbed component on the liquid side was strongly affected by a dimensionless number *Yo* and was also dependent on bulk concentration. The CO_2 interfacial concentration on the liquid side in stationary absorption by pure methanol, ethanol and *n*-propanol absorbent respectively were measured by using micro laser holographic interference technique to validate the model proposed. The experimental values were in good agreement with the calculated ones.

Key words: interface; non-equilibrium; laser holography; interference technique; gas-liquid mass transfer; interfacial concentration

引 言

气液相际传质广泛存在于化工、炼油、生化、制药、环保等多种领域，吸收、精馏、解吸均为典型的气液相际传质过程，气液两相反应器中气液相际传质也具有重要作用．在所提出的相际传质理论

2004－02－04 收到初稿，2004－06－15 收到修改稿．
联系人及第一作者：马友光（1964—），男，教授．
基金项目：国家自然科学基金项目（20176036）．

Received date: 2004－02－04.
Corresponding author: Prof. MA Youguang. **E－mail**: ygma@tju.edu.cn
Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20176036).

转载

中，为人们所熟知且时至今日仍被广泛应用的有膜模型[1]、渗透模型[2]及表面更新模型[3]. 在此基础上，结合湍流理论又发展了膜-渗透模型[4]、漩涡扩散模型[5]等机理模型. Levich[6]及 Lochiel 等[7]根据近界面的流场性质结合对流扩散方程进行求解，得到近界面的浓度分布，最后得到传质系数. 在所有的模型中，膜模型由于模型简单，且具有与其他模型类似的精度而得到最广泛的应用. 特别是它的阻力加和概念已被广泛接受和应用[8~12]. 实际上，由于实验条件及相关理论的限制，在上述模型建立时均采用了一个同样的假设，即传质过程中界面处两相呈热力学平衡. 平衡假定虽然使问题得到了简化，却不利于机理的认识，最关键的是忽略了界面的影响和传质推动力的来源，正因为如此，现有的传质理论均只能用于有限的适用范围，尚没有一个广泛适用的相际传质理论. 近年来，由于人们对设计精度的要求以及强大的计算机计算能力，具有较高精度和能够广泛适用的微观机理模型越来越受重视，而且现代激光测试技术的发展也为机理模型的建立提供了条件[13, 14]. 本文将在已有相际传质理论基础上对界面的影响进行研究.

1 理 论

在质量传递的研究中，费克定律是一个最基本的浓度梯度推动力的通量表达方程

$$J_A=-D_{AB}\frac{dC_A}{dy} \tag{1}$$

式中 D_{AB}为费克扩散系数.

根据动量、热量、质量传递的类似性，以化学势梯度为推动力的通量方程具有更广泛的理论意义[15]

$$J_A=-\frac{D'_{AB}C_A}{RT}\frac{d\mu_A}{dy} \tag{2}$$

式中 D'_{AB}为以化学势为推动力的分子扩散系数，与 D_{AB}的关系为

$$D_{AB}=D'_{AB}\left(1+x_2\frac{\partial\ln\gamma_2}{\partial x_2}\right) \tag{3}$$

对于理想溶液

$$D_{AB}=D'_{AB} \tag{4}$$

考虑一个理想系统的吸收过程，假定气相侧阻力可以忽略，液相化学势为推动力的传质阻力主要集中在界面附近的一层薄膜中，这样对方程式（2）进行积分可得

$$\Delta\mu=\frac{J_ART\delta}{D_{AB}C_A} \tag{5}$$

式中 C_A 近似视为常数

$$C_A=\frac{C_I+C_b}{2} \tag{6}$$

根据分子热力学可得界面处气相分子和液相分子的化学势差为[16]

$$\Delta\mu=-(\mu_{g,I}-\mu_{l,I})=-RT\ln\frac{x^*}{x_I} \tag{7}$$

上述的化学势差正是两相传质推动力的源泉，结合方程式（5）～式（7）有

$$\ln\frac{x^*}{x_I}=\frac{2J_A\delta}{D_{AB}(C_I+C_b)} \tag{8}$$

以浓度为推动力的通量表达式为

$$J_A=k_l(C_I-C_b) \tag{9}$$

于是可得

$$\ln\frac{x^*}{x_I}=\frac{2k_l\delta(C_I-C_b)}{D_{AB}(C_I+C_b)}=\frac{2k_l\delta(x_I-x_b)}{D_{AB}(x_I+x_b)} \tag{10}$$

定义一个量纲 1 数

$$Yo=\frac{k_l\delta}{D_{AB}} \tag{11}$$

不难看出，它反映了实际传质与膜模型的偏差，为物性及工况条件的函数，方程式（9）可写为

$$\frac{x^*}{x_I}=e^{\frac{2Yo(x_I-x_b)}{x_I+x_b}} \tag{12}$$

对于膜模型，$Yo=1$，则有

$$\frac{x^*}{x_I}=e^{\frac{2(x_I-x_b)}{x_I+x_b}} \tag{13}$$

由此可得到传质过程中界面的真实浓度，表 1 给出了不同的液相主体浓度时的界面浓度. 为与液相传质阻力进行比较，定义下列界面传质系数

$$J_A=k_I(C^*-C_I) \tag{14}$$

则界面传质阻力为

$$R_I=\frac{1}{k_I} \tag{15}$$

与液相传质阻力相比较，有

$$\frac{R_I}{R_l}=\frac{x^*-x_I}{x_I-x_b} \tag{16}$$

Table 1 Calculating results of interfacial concentration

$\frac{x_b}{x^*}$	$\frac{x_I}{x^*}$	$\frac{x_I}{x^*}-\frac{x_b}{x^*}$	$\frac{R_I}{R_l}$
0	0.1353	0.1353	6.39
0.1	0.3375	0.2375	2.79
0.2	0.4572	0.2572	2.11
0.3	0.5527	0.2527	1.76
0.4	0.6350	0.2350	1.55
0.5	0.7083	0.2083	1.40
0.6	0.7751	0.1751	1.28
0.7	0.8368	0.1368	1.19
0.8	0.8945	0.0945	1.12
0.9	0.9487	0.0487	1.05
1.0	1.0	0	

由表 1 可以看出，在有传质发生的情况下，界面浓度小于平衡浓度. 对于液相主体浓度越小的系统其偏差越大. $\frac{x_1}{x^*}-\frac{x_b}{x^*}$项代表了液相侧真正的浓度推动力，在膜模型成立的系统中，液相量纲 1 主体浓度$\frac{x_b}{x^*}$为 0.2～0.3 时的实际传质推动力最大. 相对于液相侧的传质阻力，界面阻力具有更大值，平衡假定是不成立的. 实际上，量纲 1 数 *Yo* 受物系及工况条件的强烈影响，在实际计算相际传质通量时，可借助湍流理论结合运动流体中质量传递的对流扩散方程，首先求出 *Yo*，然后再求出真实的界面浓度，最终得到传质通量. 关于不同工况条件下的情况，作者将在以后的论文中详细探讨. 图 1、图 2 分别是不同 *Yo* 情况下的界面浓度及液相侧浓度推动力与液相主体浓度的关系.

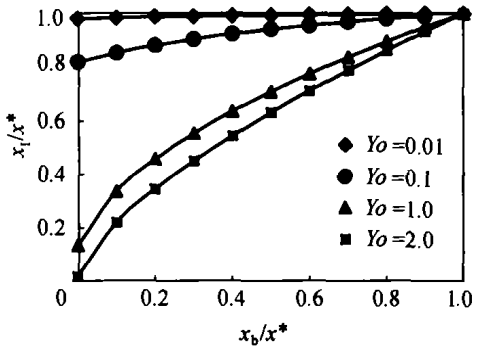


Fig. 1 Variation of interfacial concentration with bulk liquid concentration under various *Yo* conditions

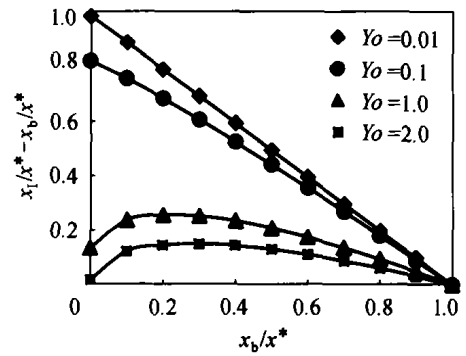


Fig. 2 Influence of bulk liquid concentration on concentration driving force on liquid side under various *Yo* conditions

2 实 验

激光测试技术由于其测量精度高、无干扰、可进行瞬态测量等优点已受到了广泛的重视和应用. 在化工过程的研究中，已广泛用于温度场、浓度场和速度场的测量[13]. 对于一般传质通量很小的物理吸收过程，由于其浓度的变化非常小，而且浓度的微量变化对折射率的影响不敏感，因此，采用简单的普通干涉方法是不行的. 本文采用实时显微激光全息干涉测量技术，对气体吸收过程中近界面液相侧的浓度场及其变化进行实时测量. 实时激光全息干涉法就是使全息图的再现像与实际物体相重叠，如果物体位置和形状有变化，在重叠区就会出现干涉条纹. 本文的具体操作过程为：先对未发生传质的物系进行全息照相，全息干板经显影定影后精确复位，用参考光作为再现光可在原物体的位置得到一张全息图，传质发生后，浓度场变化的物像与变化前的物像相重叠产生干涉条纹，只要浓度场发生变化，干涉条纹亦随之变化，纪录下条纹的变化就可对待测浓度场作出定量分析[14]. 图 3 为实验光路流程图，由 He-Ne 激光器发出的激光经反射镜 2、分束镜 4 分成一束物光和一束参考光，物光通过传质模型盒 8 和显微放大镜 9 与参考光相遇，在全息干板上发生干涉，干涉条纹用毛玻璃接收屏接收，用摄像机或摄影机记录并与计算机相连便可实现图像的连续采集. 图 4 为气液传质模拟装置，液体经恒温水槽由循环泵产生循环流动，气相由注射器经恒温槽在气液流动模拟盒内产生气泡，气泡通过一个特制的金属网固定.

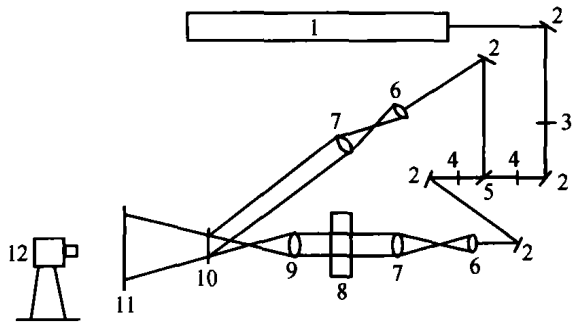


Fig. 3 Optical set-up of single source laser interferometer
1—He-Ne laser; 2—mirrors; 3—shutter; 4—polarisation filters; 5—beam-splitter; 6—spatial filters; 7—lenses; 8—simulator; 9—amplifying lens; 10—holographic plate; 11—frosted glass; 12—camera

图 5 为一典型的干涉条纹图，其中直线段为参考条纹，曲线为浓度发生变化的条纹.

本实验测定了甲醇、乙醇、正丙醇静止吸收 CO_2 时的液相 CO_2 界面浓度，实验条件为：$p=101.33$ kPa，$T=298.15$ K，$x_b=0$. 表 2 列出了 CO_2 界面浓度实验值、本文模型计算值与平衡值

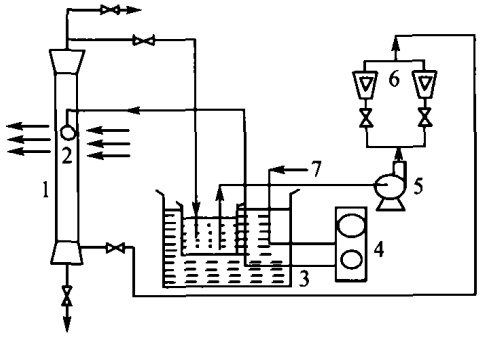


Fig. 4 Schematic flowsheet of experimental set-up
1—bubbling simulator; 2—captured bubble; 3—thermostat; 4—controller; 5—pump; 6—flow meter; 7—injector



Fig. 5 Typical diagram of interference stripe

的比较. 由表 2 可以看出，在有传质发生时，界面浓度远小于平衡浓度，模型计算值与实验值非常接近. 实验值大于计算值的原因可能为，计算是以膜模型为基础的，此时 $Yo=1$，而实际过程传质系数小于膜模型传质系数，$Yo<1$，由此造成了计算值偏小的结果.

Table 2 Comparison of experimental, calculating and equilibrium CO_2 interfacial concentrations

Materials	$x_{1,cal}\times10^3$	$x_{1,exp}\times10^3$	$x^*\times10^3$
mathanol	0.85	0.992	6.28
ethanol	0.967	1.76	7.15
n-propanol	1.13	1.94	8.33

3 结 论

在气液两相传质过程中，界面处两相并非处于热力学平衡状态，这种不平衡性是两相间传质的源动力. 对于膜模型成立的系统，两相间的传质通量受物系、操作条件及主体浓度共同影响，在物系一定和同样的操作条件下，量纲 1 主体浓度在 0.2～0.3 时传质速率最大. 本文提出了一个反映液相侧动力学状况的量纲 1 数 Yo，Yo 越大界面处两相越偏离平衡. 对于膜模型 $Yo=1$，一般系统 Yo 可根据湍流理论结合动力学边界条件以及求解组分的对流扩散方程得到. 实际上只有当 Yo 值很小时，例如 Yo 小于 0.5 时，界面平衡假定才接近成立. 对于气体吸收过程，利用液相传质系数求算传质通量时，浓度推动力为 (C_I-C_b) 而不是 (C^*-C_b)，也就是说，液相侧的传质浓度推动力随液相侧传质系数的增大而减小，传质通量为两者的共同影响，这也是为什么在实际过程中传质通量并不随传质系数的增大而线性增大的原因. 利用实时显微激光全息干涉技术对甲醇、乙醇、正丙醇静止吸收 CO_2 时的液相侧近界面浓度进行了测量，实验结果与计算结果较好地吻合. 本研究结果也可推广到精馏、萃取、解吸等类似过程中去.

符 号 说 明

C——物质的量浓度，$mol\cdot cm^{-3}$
D——费克扩散系数，$cm^2\cdot s^{-1}$
D'——以化学势梯度为推动力的扩散系数，$cm^2\cdot s^{-1}$
J——扩散通量，$mol\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$
k_l——液相传质系数，$cm^2\cdot s^{-1}$
R——普适气体常数；传质阻力
T——热力学温度，K
x——溶质的摩尔分率
x^*——溶质的平衡摩尔分率
Yo——量纲 1 数
γ——活度因子
δ——液膜厚度，cm
μ——化学势，$J\cdot mol^{-1}$

下角标

A——组分 A
B——组分 B
b——主体
cal——计算值
exp——实验值
g——气相
I——界面
l——液相

References

[1] Whitman W G. The two-film theory of absorption. *Chemistry and Metal Engineering*, 1923, **29** (1): 147—157
[2] Higbie R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 1935, **31** (2):

365—377

[3] Danckwerts P V. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Industrial Engineering and Chemistry*, 1951, **43** (6): 1460—1468

[4] Toor H L, Marchello J M. Film-penetration model for mass and heat transfer. *AIChE J.*, 1958, **4** (1): 97—101

[5] Lamont J C, Scott D S. An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid. *AIChE J.*, 1970, **16** (3): 513—519

[6] Levich V G. Physicochemical Hydrodynamics. New York: Prentice-Hall, 1962

[7] Lochiel A C, Calderbank P H. Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution. *Chemical Engineering Science*, 1964, **19** (7): 471—484

[8] Petera J, Weatherley L R. Modelling of mass transfer from falling droplets. *Chemical Engineering Science*, 2001, **56** (16): 4929— 4947

[9] Tom P. Oxygen absorption into moving water and tenside solutions. *Water Research*, 2000, **34** (9): 2569—2581

[10] Khan A R, Dimitrios G, Nicholas A K, George K. Flux of gases across the air-water interface studied by reversed-flow gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2001, **934**: 31—49

[11] Terasaka K, Oka J, Tsuge H. Ammonia absorption from a bubble expanding at a submerged orifice into water. *Chemical Engineering Science*, 2002, **57** (18): 3757—3765

[12] Ernst H, Jørgen M. Application of the two-film theory to the determination of mass transfer coefficients for bovine serum albumin on anion-exchange columns. *Journal of Chromatography A*, 1998, **827**: 259—267

[13] Mujumdar A S, Mashelkar R A. Advances in Transport Processes Ⅶ. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1992

[14] Ma Y G, Cheng H, Yu K T. Measurement of concentration fields near the interface of a rising bubble by holographic interference technique. *Chinese J. Chem. Eng.*, 1999, **7** (4): 363—367

[15] Bennett C O, Myers J E. Momentum, Heat and Mass Transfer. New York, USA: McGraw-Hill Book Company, Inc, 1962

[16] Pierotti R A. The solubility of gases in liquids. *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**: 1840—1846

信息与交流

我国专家成功破解贫赤铁矿选矿工艺关键技术难题

记者从武汉理工大学获悉，该校中国工程院院士、著名选矿专家余永富教授主持的国家“十五”攻关项目——“鞍山贫赤铁矿选矿新工艺、新药剂、新设备研究及工艺应用”近日获国家科技进步二等奖。目前，这项技术已在鞍钢投入使用，每年可创造直接和间接经济效益近 9 亿元。

业内专家称，这项解决了我国贫赤铁矿选矿工艺关键技术难题的科研成果，标志着我国钢铁原料精选加工技术已经与国际接轨，对国内同类铁矿资源的开发和选厂技术改造提供了可靠依据，具有广阔的推广应用前景。

近年来，随着道路交通、房地产等基础设施建设规模的不断扩大，钢铁原料以及钢铁制品开始供不应求。而我国铁矿多为贫矿，硅酸盐等杂质的含量高，加工难度大。国产铁矿石远不能满足生产的需求，钢铁企业“吃”进口矿的越来越多，全国进口铁矿石量以高于 20%的幅度增长。

为此，武汉理工大学、长沙矿冶研究院、中国矿业大学三家单位协作，联合展开旨在“提铁降硅”的钢铁原料精选加工的科技攻关。据介绍，余永富等专家在国内首次将最先进的微泡型浮选柱成功运用于铁矿石阳离子反浮选作业。浮选柱与传统的浮选机相比，不仅大大简化了工艺流程，而且选出的铁矿石纯度更高。

此外，武汉理工大学资环学院研制出的用于浮选的新型阳离子捕收剂“G-609”捕收性能强、泡沫流动性好、耐低温、选择性高，其能耗等指标已达世界顶尖水准，有望取代传统阳离子捕收剂“十二胺”。

（来源：新华社）