

引用格式:刘文林,李俊,盛晓,等.气-液界面处疏水碳酸钙纳米颗粒的分布行为及其对传质过程影响的研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(6):31-39.

LIU WenLin, LI Jun, SHENG Xiao, et al. Distribution of hydrophobic CaCO_3 nanoparticles at a gas-liquid interface and its effect on mass transfer[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(6):31-39.

气-液界面处疏水碳酸钙纳米颗粒的分布行为及其对传质过程影响的研究

刘文林¹ 李俊¹ 盛晓² 杜乐² 朱吉钦^{2*} 刘志学³

(1. 山西潞安煤基清洁能源有限责任公司, 长治 046100; 2. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029;
3. 生态环境部 环境工程评估中心, 北京 100012)

摘要:在纳米碳酸钙原位改性、碳酸钙基润滑油清净剂制备等过程中,疏水碳酸钙纳米颗粒易富集在气-液界面处并对气-液传质过程造成影响。为揭示疏水碳酸钙纳米颗粒的分布行为,并量化其对传质过程的影响程度,提出利用探索界面处颗粒层流变行为的方法来确定疏水性碳酸钙纳米颗粒在气-液界面上的吸附量,并预测其对传质过程的影响。一方面,通过对界面处疏水碳酸钙颗粒层进行流变测量,量化不同疏水性颗粒加入条件下界面处的表面压力;另一方面,利用膜分散微反应器进行 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液- CaCO_3 疏水颗粒体系吸收 CO_2 的传质行为研究。研究表明,碳酸钙纳米颗粒的疏水性和颗粒表面浓度会直接影响颗粒的分布状态,进而改变界面处的表面压力,最终导致传质效率出现差异。当颗粒达到临界浓度、颗粒层呈现不可压缩的流变状态时,气-液传质系数会降低约一个数量级(从 10^{-3} m/s 到 10^{-4} m/s)。此外,还进一步提出了气-液界面处表面压力与液相中碳酸钙纳米颗粒疏水性和表面浓度关系的计算式,进而确定了气-液体系原位合成改性碳酸钙纳米颗粒的适宜操作范围。

关键词: 碳酸钙; 纳米颗粒; 气-液界面; 分布; 传质

中图分类号: TQ028.8 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.06.004

引言

疏水纳米颗粒因表面能较高而易于富集在气-液、液-液相界面处,其富集与分布行为对复合材料制备、润滑油清净剂合成等过程影响显著,日益受到人们的关注^[1-4]。利用该富集现象可以形成 Pickering 乳液、泡沫等稳定的分散相液滴或气泡,进而通过固化颗粒层等方式实现复合结构微球、自组材料或复合膜等诸多功能材料的制备^[5-8]。

然而,界面处疏水颗粒层带来的稳定气泡、液滴的作用并不利于相间传质的进行^[9-11],尤其是在无

机粉体工业中,制备疏水性纳米颗粒通常需要进行颗粒表面改性操作,即加入具有表面活性剂性质的改性剂以提高纳米颗粒的疏水程度。随着改性过程的进行,颗粒疏水化程度逐渐增加,从而更加易于富集在相界面处并阻碍传质^[12-13]。以疏水 CaCO_3 纳米颗粒的改性过程为例,其高品质产品通常以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液或悬浊液、 CO_2 气体为原料,在合成过程中原位加入硬脂酸钠等改性剂进行疏水化改性^[14]。颗粒在气-液界面的吸附能 W_r ,与气-液界面的张力 γ_o 、颗粒与界面的接触角 θ 和颗粒半径 R 存在如下定量关系^[15]。

$$W_r = \gamma_o R^2 \pi (1 \pm \cos \theta)^2 \quad (1)$$

与表面活性剂小分子不同, R 更大的纳米颗粒通常会在气-液界面处发生难以逆转的吸附行为,吸附能可达几千 $k_B T$ (k_B 为玻尔兹曼常数, T 为开尔文温度)^[16]。从吸附能的角度而言,需要很强的外界功作用才能使吸附的颗粒离开气-液相界面。因此,对于含有疏水化纳米颗粒的气-液体系,需要精

收稿日期: 2020-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(21978008/21975016); 国家能源集团科技创新项目(GJNY-18-62)

第一作者: 男,1980年生,工程师

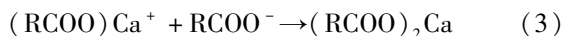
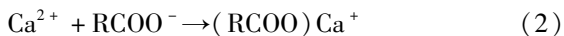
* 通信联系人

E-mail: zhujq@mail.buct.edu.cn

确量化纳米颗粒在相界面上的分布状态,将气-液传质过程控制在颗粒达到临界吸附状态对应的操作范围内,避免在疏水颗粒大量富集于相界面、严重阻碍传质的条件下进行传质操作。

在物理作用方面,富集在气-液界面处的疏水颗粒间不同程度的相互作用导致了颗粒层和界面性质的差异^[17],量化颗粒间的相互作用也成为了研究的关键。然而纳米颗粒在界面处的相互作用行为非常复杂,实验研究较为困难。对此,研究者们一般通过界面颗粒层的整体行为进行预测和定量计算^[18-19]。由于纳米颗粒的界面稳定性与颗粒层的结构和黏弹性特性有关(即颗粒层对压缩和剪切作用的响应),气-液界面颗粒层也能直观反映出纳米颗粒的相互作用。实际上,流变特性不仅可以体现颗粒层的微观结构,还有助于确定操作条件和控制反应进程^[20]。特别是对于无机纳米颗粒的原位改性技术而言,研究气-液界面疏水颗粒层的流变特性具有重要意义。

目前,研究者们对气-液界面颗粒层的动力学行为和热力学平衡状态也开展了一些研究。如 Comeau 等^[21]通过在 Langmuir-Blodgett (LB) 膜分析仪中设置振荡挡板提取颗粒层,精确量化了疏水颗粒层的压缩黏弹性和其他界面性质。Zang 等^[22]研究了不同疏水性 SiO₂ 纳米颗粒在气-液界面形成单颗粒层的行为,证明该层的黏弹性是由颗粒表面的化学性质(润湿性、电荷)所决定,而且颗粒的疏水性对颗粒层的拉伸流变性能、稳定性都有显著影响。然而当前的工作大多局限于对气-液相界面处颗粒层流变特性的研究,尚未揭示流变特性与诸多合成方法所面临的气-液传质过程之间的内在联系。因此,仍需要进一步探究疏水性纳米颗粒在气-液界面分布与相间传质行为的定量关系。例如在 CaCO₃ 的改性过程中, CaCO₃ 纳米颗粒疏水性不断增强,在气-液界面持续富集, (RCOO)₂Ca 产生并吸附在固-液表面形成疏水颗粒,如式(2)、(3)所示。



在此过程中,界面处疏水基团越来越多,同时由于纳米颗粒界面能高、稳定作用强,界面颗粒层流变行为和传质过程均发生较大改变,进而造成后续合成过程传质效率低,体系过饱和度逐渐降低,爆炸性成核作用削弱,难以获得较小的纳米颗粒。CaCO₃

颗粒的改性程度也不断降低,所需合成时间大幅增加。对此,如果进一步将颗粒层流变行为与气-液传质效率建立联系,不仅可以透过界面处颗粒层的流变行为预测合适的传质操作范围,还可以量化颗粒的原位改性程度,针对性地设计后续改性方法。

本课题组前期已成功利用膜分散结构的微反应器实现了 CaCO₃ 纳米颗粒的原位改性,而且通过微反应器可以较好地控制气体分散尺度,气-液相界面尺寸易于量化和建立模型计算^[14]。因此,本文提出以尺寸均一的微气泡作为研究平台,以原位改性 CaCO₃ 纳米颗粒作为研究体系,探索 CaCO₃ 纳米颗粒在气-液界面所形成颗粒层的流变特性,并结合相应的传质效率进行综合研究,量化颗粒分布行为与气-液传质过程的关系。

1 实验部分

1.1 实验原料

Ca(OH)₂, 95.0%, 硬脂酸钠, 99.9%, 三氯甲烷, 99.0%, 天津永大化学试剂有限公司; CO₂ 混合气, 体积分数 99.999%, 北京市华元气体化工有限公司。

1.2 不同改性度 CaCO₃ 纳米颗粒的制备

以 Ca(OH)₂、硬脂酸钠和 CO₂ 气体为原料,利用微反应器制备了改性度为 0~100% 的 CaCO₃ 纳米颗粒作为体系添加颗粒,用于研究颗粒亲疏水性对气泡流变性和气-液传质过程的影响规律。制备过程简述如下^[14]: 配制 100 mL 质量浓度为 50 g/L 的 Ca(OH)₂ 悬浊液,加热至 80 ℃ 并加入与 Ca(OH)₂ 质量比范围为 0~0.05 的硬脂酸钠,保持浆料循环流动并通入 CO₂ 气体,直至 pH 值降低到 7 时停止通入气体并老化 1 h,之后离心分离出沉淀,去离子水清洗沉淀后干燥(100 ℃ 干燥 24 h),最终获得不同改性度的 CaCO₃ 纳米颗粒粉体。

1.3 颗粒层流变性能测试

采用如图 1(a) 所示的 Langmuir 槽(JML04C1, 上海中晨数字技术设备有限公司)测试颗粒层的流变性能。Langmuir 槽配备有一对可移动挡板,中间配备的 Wilhelmy 板用于测量液层的表面张力 γ,槽面几何尺寸为 400 mm × 160 mm (长 × 宽)。首先将疏水 CaCO₃ 纳米颗粒分散到三氯甲烷中,质量浓度为 1 mg/mL,通过注射泵(LSP02-1B, 保定兰格恒流泵有限公司)将 CaCO₃ 的三氯甲烷悬浮液逐滴滴在

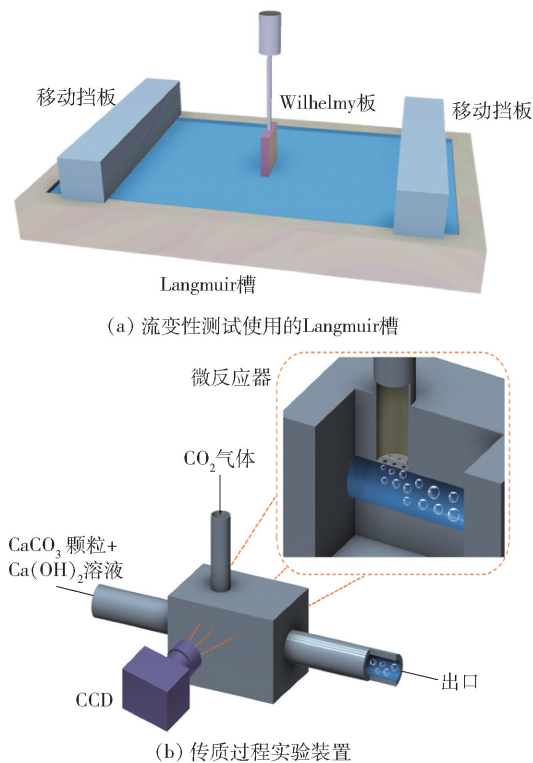


图 1 流变性测试装置及传质过程实验装置示意图
Fig. 1 Sketch of the rheological test and the experimental set-up for the mass transfer process

槽中水面上,将颗粒铺展于水面表层,形成颗粒层。
在流变性能测试中,Langmuir 槽中的两个对向放置的挡板以 $5\text{ cm}^2/\text{min}$ 的速度同时移动,使界面处颗粒表面浓度 Γ 发生变化。而液面表面张力 γ 可以通过 Γ 和疏水 CaCO_3 纳米颗粒在平板上形成浸润层的周长来计算^[21],进而得到表面压力 Π 为

$$\Pi = \gamma_w - \gamma \quad (4)$$

式中, γ_w 是纯水状态下的表面张力。通过测量某表面浓度下的 γ ,即可计算出表面压力 Π 的数值,进而得到 $\Pi-\Gamma$ 曲线,即表面压力等温线。根据这一曲线还可以计算出颗粒层的压缩模量 E ,如式(5)所示。

$$E = \Gamma \frac{\partial \Pi}{\partial \Gamma} \quad (5)$$

1.4 颗粒分散于气-液界面时相间传质测试

气-液传质测试的实验装置如图 1(b)所示,采用膜分散结构微反应器进行气-液混合和传质。微反应器内的分散介质为平均孔径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、面积 12.5 mm^2 的不锈钢烧结膜。微反应器内主通道的几何尺寸为 $20\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ (长 \times 宽 \times 高)。

将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 (0.75 g/L) 与不同改性度

($0 \sim 100\%$) 的 CaCO_3 纳米颗粒 (颗粒加入量为 $0.1 \sim 1\text{ g/L}$) 混合,作为连续相, CO_2 气体 (0.3 MPa) 作为分散相,在微反应器中与连续相流体混合。分散介质两侧的压差促使气体透过烧结膜,并以微气泡的形式将气相分散于连续相中。连续相流量为 100 mL/min ,分散相流量为 5 mL/min 。在该流量条件下,既可以为 CO_2 提供过量的 OH^- ,还可以提供较高的液-气比 (即体积比为 $20:1$),避免气泡之间距离过近而发生聚并,确保单一气泡体积测量准确。在不同停留时间下对悬浮液取样并滴定未反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,确定单位时间内的传质量。

1.5 表征与测试

采用 PL-A742 型高速电荷耦合器件 (CCD) 摄像机显微镜 (PixeLINK 公司) 在 $20 \sim 200$ 放大倍数下记录并测量微气泡的直径。采用 JEOL 100CX 型透射电子显微镜 (TEM, 日本电子株式会社) 拍照并统计颗粒粒径。通过 STA 409 PC 型热重分析仪 (德国耐驰公司) 表征颗粒的热失重,确定颗粒表面的活性剂含量。采用 XZD-3 型接触角测量仪 (北京普特佳公司) 测量颗粒接触角,确定颗粒疏水程度与活性剂含量的关系。

2 结果与讨论

2.1 气-液界面处颗粒层的流变性能

对气-液界面处 CaCO_3 纳米颗粒层的流变行为进行研究,利用表面压力、压缩模量等参数量化界面处颗粒的富集和分布状态,并与颗粒自身尺寸、疏水性建立联系。

首先,通过对颗粒形貌、接触角等进行物理表征初步确定预先采用微反应方法制备的疏水 CaCO_3 纳米颗粒的性质。 CaCO_3 颗粒的 TEM 图像如图 2(a) ~ (d) 中左图所示,其平均粒径约为 36 nm 。图 2(a) ~ (d) 中右图所示为疏水 CaCO_3 颗粒的改性度 (x_m) 与接触角之间的关系。可以看出,随着改性剂硬脂酸钠添加量的提高,即随着颗粒改性度从 0 增加至 100% (100% 时硬脂酸钠与 CaCO_3 的质量比约为 $2.6:100$),接触角也从 8.8° 逐渐开始增加,最大达到 117.2° 。虽然薄片表面的液滴接触角与分散状态单一纳米颗粒表面的接触角并不相同,但二者的变化规律一致,即随着单一颗粒表面化学吸附改性基团数量增加,压片后薄片表面的有机链增多,导致薄片的疏水性增强。

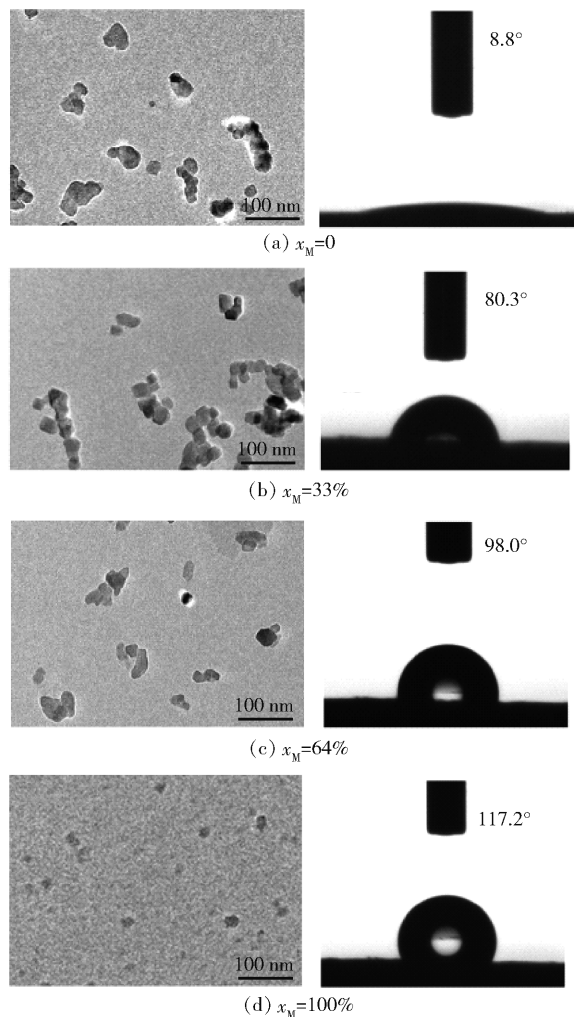


图2 不同改性度 CaCO_3 颗粒的 TEM 照片及接触角照片

Fig.2 TEM and contact angle images of hydrophobic CaCO_3 nanoparticles with different modification degrees

将不同改性度的 CaCO_3 颗粒加入 Langmuir 槽中进行流变特性测试,可以获得不同疏水性颗粒层对应的平衡表面压力 Π ,如图3所示。可以看出, CaCO_3 颗粒层的表面压力随界面处疏水颗粒表面浓度 Γ 的变化发生明显改变,并随颗粒疏水性的增加而增大。而亲水颗粒 ($x_M = 0$, 未加入任何改性剂) 的表面压力几乎不随挡板压缩界面而改变。由此可以判断亲水颗粒在测量过程中有效迁移到了液相主体相,几乎不影响气-液相界面的流变特性;而当疏水纳米颗粒覆盖到一定程度以后,颗粒间相互作用程度达到最大,所有样品的表面压力不再随颗粒表面浓度的增加而继续增大。

压缩模量 E 随表面浓度 Γ 的变化如图4所示。可以看出,随着颗粒改性度的提高,压缩模量显著增

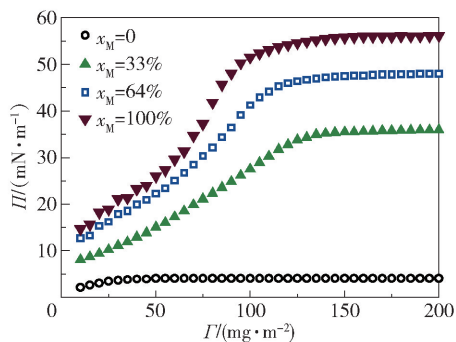


图3 界面处表面压力与不同改性度颗粒表面浓度的关系

Fig.3 Plots of surface pressure vs. surface concentration for different particle hydrophobicities

加。而压缩模量的增加,也意味着疏水纳米颗粒间的相互作用不断增强,颗粒层难以形变。换言之,当加入更多疏水性颗粒时,气泡的稳定性也会增强,气-液相界面的更新程度也随之降低,阻碍气-液相间传质。此外,还可以通过压缩模量的最大值来确定达到临界浓度 (Γ_c) 时的坍塌压力。颗粒表面浓度进一步增加时会形成双层或多层颗粒,超过 Γ_c 后虽然压缩模量能有所降低,但界面富集颗粒的空间阻碍作用也更强,同样不利于气-液相间传质。 Γ_c 也代表了相间传质的临界点,可以参照 Γ_c 控制液相中的颗粒浓度。

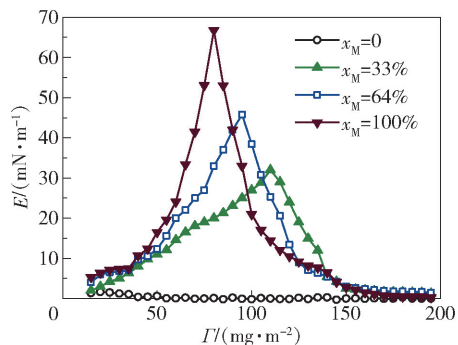


图4 不同改性度颗粒的表面浓度对颗粒层压缩模量的影响

Fig.4 Effects of surface concentration on tensile modulus for different particle hydrophobicities

2.2 气-液界面处颗粒分布对相间传质的影响

根据疏水 CaCO_3 纳米颗粒原位改性体系的物质浓度范围^[14],可以确定疏水 CaCO_3 颗粒加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 这一传质体系的实验条件,并进一步探索气-液界面处颗粒分布对相间传质的影响。

不同条件下获得的微气泡显微照片如图 5 所示。在加入亲水纳米颗粒的情况下,体系中的微气泡尺寸较大,如图 5(a) 所示。相比之下,加入疏水 CaCO_3 纳米颗粒后,微气泡尺寸明显降低,如图 5(b) 所示。这是因为疏水 CaCO_3 纳米颗粒在气-液界面大量富集,起到了表面活性剂的作用。同时,疏水 CaCO_3 纳米颗粒的存在阻碍了气泡的聚并,增强了微气泡的稳定性。

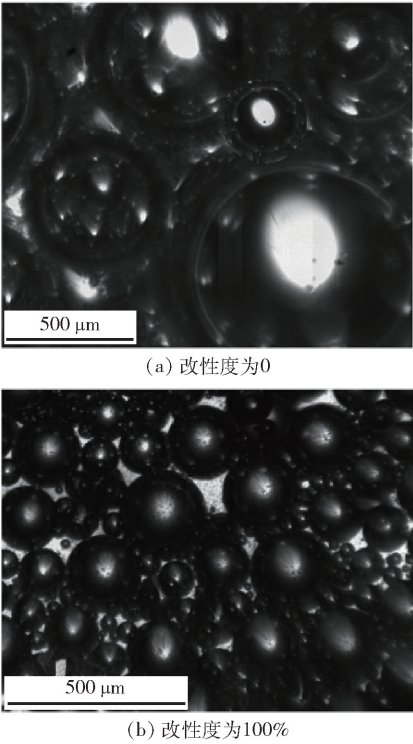


图 5 加入不同改性度颗粒时所获得微气泡的显微照片(颗粒浓度为 0.5 g/L)

Fig. 5 Microscope images of microbubbles at different particle hydrophobicities (the concentration of CaCO_3 was 0.5 g/L)

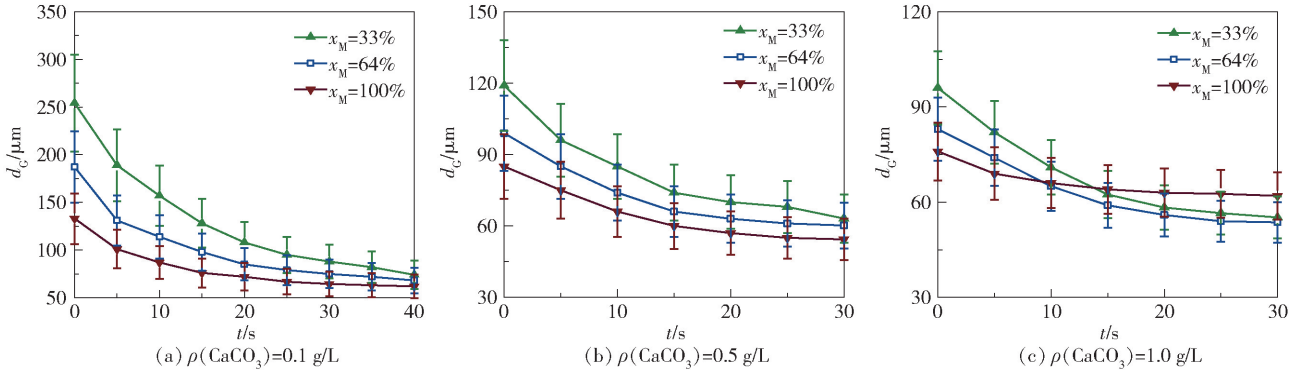


图 6 不同浓度 CaCO_3 体系中气泡尺寸随时间的变化

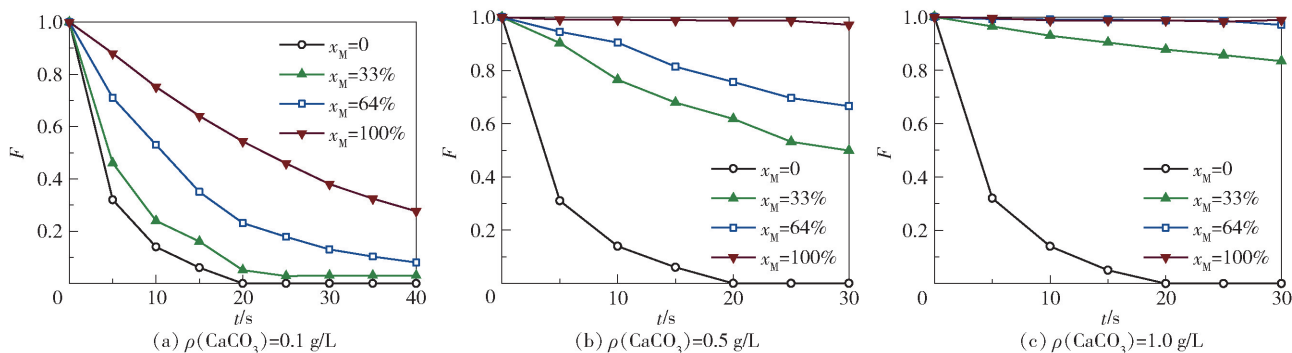
Fig. 6 Average bubble size as a function of time in dispersions with different CaCO_3 concentrations

不同条件下的气泡尺寸统计结果如图 6 所示。随着颗粒疏水性增加,微气泡尺寸明显减小,气泡直径最小可以降低至 $50 \sim 70 \mu\text{m}$ 。但随着气-液持续流动,气泡尺寸却不再发生明显变化,即 CO_2 不再持续传质和进行反应。特别是对于加入颗粒疏水性最强 ($x_M = 100\%$)、颗粒浓度最高 (1 g/L) 的体系来说, CO_2 气泡的平均直径 (d_c) 自始至终只减少了 15% , 这一变化幅度也说明气-液界面颗粒层难以被压缩,进而导致相间传质效率降低。

图 7 所示为在不同 CaCO_3 浓度和颗粒疏水性条件下,微气泡数量比 (F) 随时间的变化。这一数量比是根据不同时间下 CO_2 的物质的量和平均气泡大小计算的,计算式为

$$F = \frac{(n_{\text{CO}_2} V_m) / \left(\frac{4}{3} \pi R_c^3 \right)}{(n_{\text{CO}_2,0} V_m) / \left(\frac{4}{3} \pi R_{c0}^3 \right)} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2,0}} \left(\frac{d_{c0}}{d_c} \right)^3 \quad (6)$$

式中, n 为物质的量, V_m 为气体摩尔体积, R_c 为气泡半径,下标 0 代表初始位置,即反应器外侧 1 cm 管路处、刚离开微反应器的新生成气泡群的状态。实际上, F 反映的是稳定存在的气泡数量占全部生成气泡数量的比例。如果 F 值大,说明气泡容易保持稳定,能维持相界面状态,进而阻碍相间传质。从图 7 可以看出,亲水颗粒 ($x_M = 0$) 体系中气泡的稳定性几乎不受 CaCO_3 浓度的影响。但对于加入疏水 CaCO_3 颗粒的体系来说,较高的颗粒浓度和较强的颗粒疏水性会显著提升气泡的稳定性。特别是在颗粒疏水性最强 ($x_M = 100\%$) 的情况下,较低浓度的颗粒 (0.5 g/L) 即可为气泡提供足够的稳定性 ($F > 0.9$)。相应地,体系 F 值的变化也可以用来帮助确定适宜的操作范围,避免气-液传质受阻。此外,若

图7 不同浓度 CaCO_3 体系中微气泡数量比 F 随时间的变化Fig. 7 Fraction (F) of bubbles remaining as a function of time in dispersions with different CaCO_3 concentrations

只有表面活性剂加入,因其有机链相较于粒径为 30 ~ 40 nm 的疏水 CaCO_3 颗粒明显更小,对于相界面的覆盖面积也更小,维持气泡稳定、阻碍气-液传质的能力也更弱, F 值还会进一步降低。

2.3 疏水 CaCO_3 纳米颗粒在气-液界面的相互作用机制

为了预测疏水 CaCO_3 纳米颗粒对气-液相间传质的影响,还进一步研究了疏水颗粒在气-液界面的相互作用机制。

界面处颗粒层的行为在本质上还是颗粒间距离、颗粒间疏水基团相互作用强弱的共同体现。以水平状态的气-液界面为例,图 8(a) 所示为 Langmuir 槽中挡板移动引起颗粒层变形的示意图,可以看出压缩会导致颗粒间距离减小、颗粒层形变加剧。在这种情况下,由于纳米颗粒团聚行为受到颗粒表面有机链促进,单一疏水纳米颗粒强烈倾向于形成团聚体。正如式(1)所示,具有更多有机链的颗粒体现为疏水性更强,颗粒在气-液界面处的吸附能随 x_M 的增大而增大,而范德华引力会加剧这种作用,即强化这些团聚体的互相牵连,进而体现为整体流变特性的显著变化。另外,疏水性强的颗粒构成的颗粒层具有更典型的单层特性,体现为颗粒层很难被压缩。

同样,疏水性强的颗粒也倾向于吸附在球形形态的气-液界面上。特别是随着 CO_2 传质过程的不断进行,气泡中 CO_2 总量不断降低,导致气泡收缩,从而逐渐压缩界面处颗粒层,如图 8(b) 所示。在颗粒层达到最大压缩模量之前,传质行为会导致颗粒层持续压缩,即在气-液界面流变特性的测量中和实际传质过程中,颗粒层压缩行为亦非常

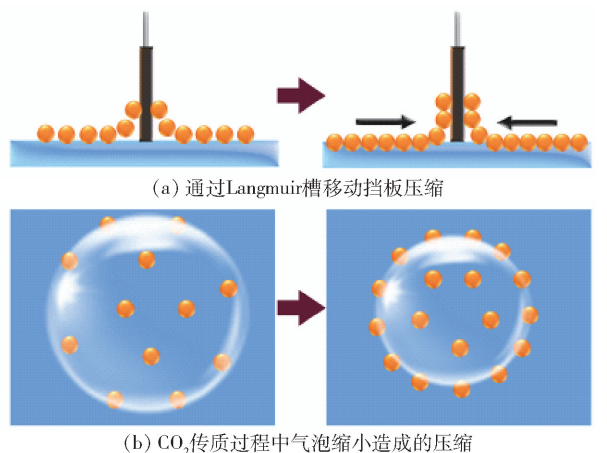


图8 气-液相界面处压缩疏水纳米颗粒过程示意图

Fig. 8 Schematic view of the compression of hydrophobic nanoparticles at the gas-liquid interface

接近。

为了进一步比较这两种过程,以期通过流变特性预测传质操作范围,还可以将流变测试中的颗粒浓度状态与对应的传质状态进行关联,即在传质实验中计算临界表面浓度 Γ_c 的影响。而对于传质过程来说,可以根据疏水颗粒浓度和气泡的初始加入量通过式(7)计算 Γ 。

$$\Gamma = \frac{\rho_{\text{CaCO}_3} F_c \Delta t}{4\pi R_c^2 F_D \Delta t / \left(\frac{4}{3} \pi R_c^3 \right)} = \frac{F_D}{F_c} 6d_G \rho_{\text{CaCO}_3} \quad (7)$$

式中, F_c 为液相流量, mL/min; F_D 为气相流量, mL/min; ρ 表示颗粒的质量浓度, g/L; Δt 表示单位时间。临界表面浓度 Γ_c 是根据 Γ 的最大值确定的,如图 9(a) 所示。在不同的 CaCO_3 浓度下, Γ_c 并没有显著变化,说明疏水颗粒在界面处的吸附行为相似。与图 9(b) 所示的流变实验结果相比,可以看

出传质性能下降时的颗粒临界浓度与流变测试中对应的临界点 Γ_c 相近。这一结果表明,通过相对简单的流变测试即可初步预测不同改性程度的疏水 CaCO_3 颗粒在气-液界面处的吸附和分布特征,并预测其传质效率。

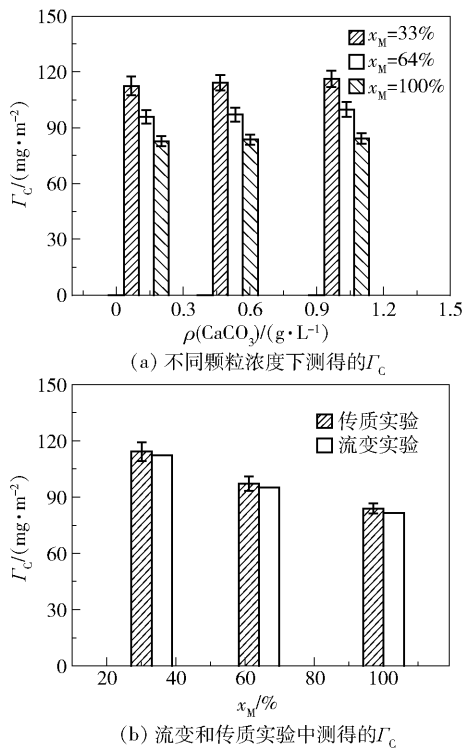


图9 流变和传质实验中颗粒临界表面浓度 Γ_c 的变化

Fig.9 Changes in the critical surface concentration (Γ_c) in the rheological and mass transfer experiments

若进一步计算 CaCO_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体系中 CO_2 的传质系数 k_L , 可以通过求解体积传质系数 $k_L a$ 获得。其中, c 表示浓度, 气-液相的比表面积 $a (\text{m}^2/\text{m}^3)$ 通过气泡平均尺寸与气-液两相的体积比得到, $k_L a$ 通过式(8)进行计算。

$$\frac{dc_{\text{CO}_2}}{dt} = k_L a (c_{\text{CO}_2}^* - c_{\text{CO}_2}) \quad (8)$$

根据单位时间 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 pH 值变化确定等式(8)左侧传质速率, 而推动力为相界面处 CO_2 平衡浓度 $c_{\text{CO}_2}^*$ 与液相主体中 CO_2 浓度 c_{CO_2} (近似为 0, 因为主体相中 CO_2 化学吸收极快)之差。 $c_{\text{CO}_2}^*$ 可通过式(9)计算。

$$c_{\text{CO}_2}^* = H p_{\text{CO}_2} = \frac{\rho}{E_H M_S} p_{\text{CO}_2} \quad (9)$$

式中, 亨利系数 E_H 为 $1.66 \times 10^5 \text{ kPa} (25^\circ\text{C})$; ρ 和

M_S 分别为 CO_2 的密度和摩尔质量; p_{CO_2} 为 CO_2 的入口压力。通过计算得到可压缩颗粒层对应的气-液传质系数约为 10^{-3} m/s , 而在不可压缩 (即达到临界浓度后) 颗粒层存在条件下传质系数仅有 10^{-4} m/s , 传质系数降低了约一个数量级。实际上, 与亲水颗粒加入时相比, 疏水颗粒加入时气泡更小, 气-液相界面的面积增加也有利于强化传质和反应, 初期传质速率更高。但传质总量会受到疏水颗粒在界面稳定存在和气泡稳定性增强的影响, 尤其是随着气泡变小, 气-液界面处疏水颗粒动态覆盖的比例增加, 出现弹性层特征, 这时传质便很难进行, 导致传质系数下降。

因此, 根据流变实验得到的颗粒临界浓度, 可以有针对性地在疏水颗粒的制备过程中或原位改性过程中设定改性颗粒的移除速率, 即将油溶剂与气-液界面疏水颗粒适时接触, 待界面处颗粒浓度降低后再进行制备、原位改性等需要强化相间传质的工艺操作。

3 结论

本文提出一种研究疏水 CaCO_3 纳米颗粒在气-液界面吸附行为的新方法, 可根据吸附颗粒层的流变特性量化相应的传质过程。一方面, 通过对界面处疏水碳酸钙颗粒层进行流变测量, 量化不同疏水性颗粒加入的条件下界面处的表面压力; 另一方面, 利用膜分散微反应器进行了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液- CaCO_3 疏水颗粒体系吸收 CO_2 的传质行为表征, 发现当颗粒达到临界浓度、颗粒层呈现不可压缩的流变状态时, 气-液传质系数会降低约一个数量级 (从 10^{-3} m/s 到 10^{-4} m/s)。

采用流变行为测量的方法, 可以通过压缩模量、表面压力等宏观特性量化微观尺度下疏水颗粒间的相互作用强度。此外, 将气-液界面处表面压力与液相中碳酸钙纳米颗粒疏水性、表面浓度建立关系式, 还可以进一步确定气-液体系原位合成疏水碳酸钙纳米颗粒的适宜操作范围。

参考文献:

- [1] LANDFESTER K, MUSYANOVYCH A, MAILÄNDER V. From polymeric particles to multifunctional nanocapsules for biomedical applications using the miniemulsion process [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Poly-

- mer Chemistry, 2010, 48(3): 493–515.
- [2] 汪伟, 谢锐, 巨晓洁, 等. 微流控法制备新型微颗粒功能材料研究新进展[J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2555–2562.
- WANG W, XIE R, JU X J, et al. Recent progress of microfluidic fabrication of novel functional microparticles [J]. CIESC Journal, 2014, 65(7): 2555–2562. (in Chinese)
- [3] TAYLOR D J F, THOMAS R K, PENFOLD J. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2007, 132(2): 69–110.
- [4] 董振锋, 刘雪丹, 张建军. 超重力反溶剂沉淀法制备阿霉素纳米药物及其性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2016, 43(5): 8–13.
- DONG Z F, LIU X D, ZHANG J J. Preparation and characterization of doxorubicin nanodrugs by using high-gravity antisolvent precipitation [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2016, 43(5): 8–13. (in Chinese)
- [5] CUI Z G, CUI C F, ZHU Y, et al. Multiple phase inversion of emulsions stabilized by *in situ* surface activation of CaCO_3 nanoparticles via adsorption of fatty acids [J]. Langmuir, 2011, 28(1): 314–320.
- [6] MAINDARKAR S N, BONGERS P, HENSON M A. Predicting the effects of surfactant coverage on drop size distributions of homogenized emulsions [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 89: 102–114.
- [7] CHAN A T, LEWIS J A. Size ratio effects on interparticle interactions and phase behavior of microsphere-nanoparticle mixtures [J]. Langmuir, 2008, 24(20): 11399–11405.
- [8] 张志成, 杨建军, 金泽宇, 等. 纳米 SiO_2 修饰玻纤表面面对玻纤/聚丙烯复合材料界面性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2016, 43(3): 53–59.
- ZHANG Z C, YANG J J, JIN Z Y, et al. The effect of nano-silica modified glass fiber on the interfacial properties of glass fiber/PP composites [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2016, 43(3): 53–59. (in Chinese)
- [9] ZHOU W Z, CAO J, LIU W C, et al. How rigid rods self-assemble at curved surfaces [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(2): 378–381.
- [10] WI H S, CINGARAPU S, KLABUNDE K J, et al. Nanoparticle adsorption at liquid-vapor surfaces: influence of nanoparticle thermodynamics, wettability, and line tension [J]. Langmuir, 2011, 27(16): 9979–9984.
- [11] DU L, WANG Y J, WANG K, et al. Preparation of calcium benzene sulfonate detergents by a microdispersion process [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(31): 10699–10706.
- [12] LUO G S, DU L, WANG Y J, et al. Controllable preparation of particles with microfluidics [J]. Particuology, 2011, 9(6): 545–558.
- [13] BINKS B P, KIRKLAND M, RODRIGUES J A. Origin of stabilisation of aqueous foams in nanoparticle-surfactant mixtures [J]. Soft Matter, 2008, 4(12): 2373–2382.
- [14] DU L, WANG Y J, LUO G S. In situ preparation of hydrophobic CaCO_3 nanoparticles in a gas-liquid microdispersion process [J]. Particuology, 2013, 11(4): 421–427.
- [15] SAFOUANE M, LANGEVIN D, BINKS B P. Effect of particle hydrophobicity on the properties of silica particle layers at the air-water interface [J]. Langmuir, 2007, 23(23): 11546–11553.
- [16] WERONSKI P, ELIMELECH M. Novel numerical method for calculating initial flux of colloid particle adsorption through an energy barrier [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 319(2): 406–415.
- [17] PETER M, CAMACHO J M F, ADAMOVSKI S, et al. Trends in the binding strength of surface species on nanoparticles: how does the adsorption energy scale with the particle size? [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(19): 5175–5179.
- [18] CHENG S F, GREEST G S. Structure and diffusion of nanoparticle monolayers floating at liquid/vapor interfaces: a molecular dynamics study [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(21): 214702.
- [19] CUI Z G, CUI Y Z, CUI C F, et al. Aqueous foams stabilized by *in situ* surface activation of CaCO_3 nanoparticles via adsorption of anionic surfactant [J]. Langmuir, 2010, 26(15): 12567–12574.
- [20] VAFAEI S, WEN D S. Bubble formation in a quiescent pool of gold nanoparticle suspension [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 159(1): 72–93.
- [21] COMEAU K D, MELI M V. Effect of alkanethiol chain length on gold nanoparticle monolayers at the air-water interface [J]. Langmuir, 2011, 28(1): 377–381.
- [22] ZANG D Y, RIO E, DELON G, et al. Influence of the contact angle of silica nanoparticles at the air-water interface on the mechanical properties of the layers composed of these particles [J]. Molecular Physics, 2011, 109(7–10): 1057–1066.

Distribution of hydrophobic CaCO_3 nanoparticles at a gas-liquid interface and its effect on mass transfer

LIU WenLin¹ LI Jun¹ SHENG Xiao² DU Le² ZHU JiQin^{2*} LIU ZhiXue³

(1. Shanxi Lu'an Coal-based Clean Energy Co., Ltd., Changzhi 046100; 2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 3. Environmental Engineering Assessment Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China)

Abstract: This study presents a novel approach to quantify the adsorption of hydrophobic CaCO_3 nanoparticles at a gas-liquid interface and predict the corresponding mass transfer processes. Rheological measurements of the layers formed by the hydrophobic particles were carried out. A simulated mass transfer experiment of CO_2 absorption in the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCO_3 system was carried out with efficient mixing ensured by using a membrane dispersion microreactor. The effects of particle hydrophobicity on the layers in the two processes were determined. The results show that particle hydrophobicity and surface density both have a strong influence on the properties of the layers. The behavior of the layers in the rheological and mass transfer experiments was similar, as demonstrated by the comparable critical surface concentrations. Our rheological measurement approach can be used to determine the optimum operating conditions of gas-liquid slurry systems for the synthesis of in-situ modified nanoparticles.

Key words: calcium carbonate; nanoparticles; gas-liquid interface; distribution; mass transfer

(责任编辑:吴万玲)