

湍流状态下二氧化碳-水相平衡体系压力的偏移

张珍祺¹ 钱 智² 罗会娟¹ 宋俊男¹ 江小波¹ 郭 锴^{1*}

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 以二氧化碳-水体系为对象, 研究了流体流动和温度变化对气液相平衡体系压力的影响。常压环境中, 在温度为 288.15 ~ 303.15 K 区间内每隔 5 K 取一个温度实验, 在流速范围为 1 ~ 3 m/s 区间内每隔 0.5 m/s 取一个流速进行实验, 使二氧化碳饱和水溶液在设计管路中流动。实验结果显示, 动态平衡偏移率与液相流速成正比, 与实验温度成反比。在实验条件下, 动态平衡偏移率最大可达 15%。对实验数据拟合后, 得到动态平衡偏移率的表达式为 $r = 6.3142 \times 10^{-10} (Re)^{1.6549} (\mu_l/\mu_g)^{1.0580}$ (适用范围为 $7500 < Re < 42000$, $288.15 \text{ K} < T < 303.15 \text{ K}$)。液相湍动达到一定程度后, 流动对二氧化碳-水体系相平衡偏移的影响明显, 生产过程中, 可以使用升高温度和增加液相扰动结合的方法, 增加二氧化碳及其饱和水溶液的分离效率。

关键词: 二氧化碳-水体系; 动态平衡偏移; 雷诺数; 液气黏度比

中图分类号: TQ016

引 言

化工生产中常常用精馏、吸收等操作进行气液两相的分离, 这些平衡分离操作中都涉及到气液相平衡关系。工程计算中常用的表示相平衡关系的方法有溶解度曲线和亨利定律^[1-2]。而这两种方式规定的相平衡状态, 都要求气液两相在一定温度下, 长期或充分接触后达到。但实际连续生产过程中, 气液两相处于不断流动状态, 气液两相可能达到的相对稳定状态(气体在液相中的最大溶度)与静态溶解平衡状态有所不同^[3], 这就导致了工程实践与理论计算之间的偏差^[4]。因此, 探索流体流动对气液相平衡偏移的影响, 不仅为修正这种偏差提供准确的算法, 并可利用流体的扰动加速分离过程, 或对待分离原料进行预处理, 大大节约生产能源, 提高工作效率。

根据相平衡的有关计算可知^[5-7], 常压下 CO_2 溶于水的过程为物理吸收, 溶液里碳酸的生成和电离可以忽略不计, CO_2 的饱和水溶液可视为稀溶液,

吸收过程遵循亨利定律。经典热力学理论认为, 亨利常数只受温度的影响与流动状态等因素无关^[8]。然而, 有研究表明流体的流动状态对气液相平衡状态确有影响^[9-10]。在室温下, Sun 等^[11]、Harvey 等^[12]和 Jajuee 等^[13]利用显微全息干涉技术对二氧化碳-水体系相界面附近的浓度场进行了测定, 发现当液相静止时, 改变气相的湍动程度, 对液相中的溶解度影响不大。但是, 强迫 CO_2 饱和水溶液流动时, 体系的温度没有变化, CO_2 气体发生了解吸, 偏离了原来的平衡状态^[14]。因此, 研究流动对二氧化碳-水体系气液相平衡偏移的影响, 将流动的因素引入到气液相平衡关系中, 能更准确的描述运动时二氧化碳-水体系的气液相平衡状态。

本文以二氧化碳-水体系为研究对象, 使 CO_2 饱和溶液在设计管路中流动, 观察液相流动时的溶解程度的变化, 探索流动状态对吸收-解吸平衡的影响规律, 确定温度、流动参数和平衡偏移的过程及终点间的关系; 以实验手段研究不同流动状态时, 吸收-解吸平衡的终点与亨利定律规定的相平衡状态间的差距。

1 实验部分

1.1 实验设备及参数

实验设备包括 CO_2 钢瓶、缓冲瓶、平底烧瓶、水平循环管路、蠕动泵、温度传感器、压力传感器、数模信号转换器和带数据采集系统的电脑。缓冲瓶内液

收稿日期: 2012-09-12

基金项目: 中国科学院研究生院院长基金(Y15101JY00); 国家“973”计划(2009CB219903); 国家自然科学基金(21106176); 中国博士后科学基金特别资助(2012T50155)

第一作者: 女, 1987年生, 博士生

* 通讯联系人

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

体为 CO_2 饱和水溶液,目的是使从 CO_2 钢瓶中流出的干燥气体达到水饱和,防止在实验中从实验用平底烧瓶中带出吸收液;循环管路需保证管路内壁光滑管路阻力较小,且遵循长径比 $l/d \geq 1000$ 局部阻力可忽略的原则^[15],选用全长 9.5 m,直径为 11.2 mm 的铝塑管;流体输送设备为保定兰格恒流泵有限公司生产 ZG60-600 型蠕动泵,配有两个 YZ35-13 型泵头,能有效防止解吸气体泄露,转速范围 60 ~ 600 r/min,对应流量范围 1480 ~ 22000 mL/min,并配有全长 1.9 m 专用硅胶管;温度传感器的测温范围为 0 ~ 200 °C,最高可精确到 0.05 °C;压力传感器测压范围为 0 ~ 35000 Pa,最高可精确到 10 Pa;在线采集系统,能够同时采集压力和温度数值,最高精度可满足 1 s 采集 1 次,并能生成相应数据报表。

1.2 试验流程

实验过程分为两部分:实验准备过程和实验过程。图 1 为相平衡偏移实验流程图。

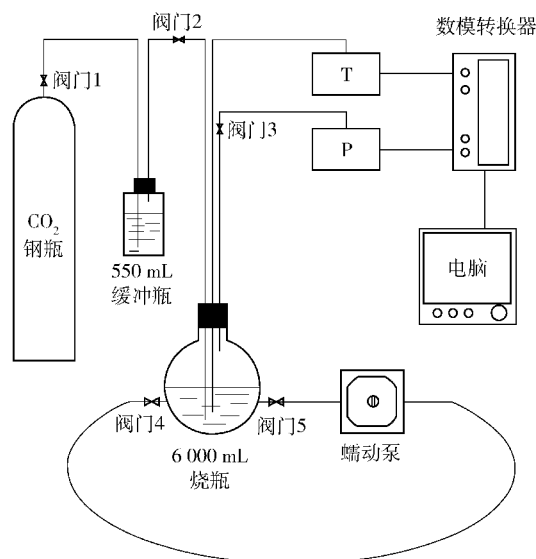


图 1 相平衡偏移实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for equilibrium deviation

在实验准备过程中,阀门 4 和 5 关闭,切断实验用烧瓶和循环管路的连接;阀门 1 和 2 打开,连接 CO_2 钢瓶、缓冲瓶和实验用烧瓶;阀门 3 打开,做放空阀。实验开始前,实验用烧瓶中装入了一定量的去离子水,并鼓泡充入 CO_2 ,使烧瓶中的气液两相在常压下达达到相平衡。实验开始时,关闭阀 2 和 3,打开阀 4 和 5,使实验体系与循环管路和测量系统连通。实验开始时,循环管路中,充满空气,由于空气在水中的溶解度远小于 CO_2 管路中的空气被视为惰

性组分,在气相中只起到分压的作用,不影响实验结果。实验过程中,使用蠕动泵控制流量, CO_2 饱和水溶液以一定流速在水平循环管路中流动,管路中 CO_2 以小气泡的形式析出,所有气体在流经实验烧瓶时,从液相主体中分离,并引起系统压力的升高。在实验过程中,温度传感器和压力传感器每隔 1 s 采集并记录下液相主体的温度和体系压力。

1.3 实验数据的采集

实验开始时,实验烧瓶中,液相为 CO_2 饱和水溶液,气相为纯 CO_2 ,气液两相在常压下达相平衡。循环管路中,充满空气,压力为常压。因此,气液两相流动并发生分离时, CO_2 的解吸引起系统的压力变化。对于实验体系,系统压力的变化即为 CO_2 分压的变化。于是,实验过程中,在线采集系统每隔 1 s 采集 1 次液相主体温度及系统压力。

在常压下,为研究温度和流动对气液相平衡体系的影响,在 3 个温度和 5 个流速下进行实验。当 CO_2 饱和溶液在循环管路中流动时, CO_2 气体从液相中解吸出来引起体系压力的上升。由于实验要求体系恒温,而流动过程中不可避免的存在温度的波动,实验过程中,温度变化控制在 0.5 °C 之内。

2 结果与讨论

2.1 系统压力随时间的变化

为考察温度对实验结果的影响,将流体流速设定为 1.45 m/s 时,分别在 288.15, 293.15 和 303.15 K 下进行实验。不同温度下,体系压力随着时间的变化规律如图 2 所示。

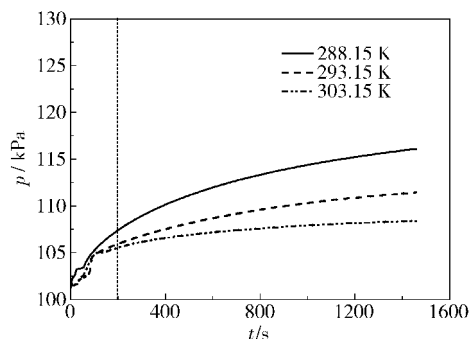


图 2 定流速时系统压力在不同温度下随时间的变化

Fig. 2 Pressure variations with time at different temperatures with the same velocity

从图 2 中可以看出,流体流动起来后,系统的压力随着时间的变化而升高,最后趋于一个稳定值。为了方便后文中对具体现象的描述,将这个稳定值

定义为动态相平衡压力。如图 2 所示,实验可分为两个阶段:第一阶段持续 200 s 左右,这一阶段,系统压力上升的很快,绝大部分的气体解吸在这一阶段发生;第二阶段,是从 200 s 到 1000 s,系统压力变化逐渐减缓并趋于稳定值。超过 1000 s 后,系统压力值不再发生变化。相同流速时,系统的动态相平衡压力值与温度成反比。在 288.15 K 时,动态相平衡压力达到实验条件下最大值 117 kPa;在 303.15 K 时,动态相平衡压力达到实验条件下的最小值 106 kPa。

图 3 是室温下(20 ℃),相平衡体系的压力在不同流速时(1.45, 1.78, 2.01, 2.07 和 2.14 m/s)随时间的变化规律。单一流速下,系统压力随时间的变化规律与图 2 中描述的规律一致,都是先迅速升高,然后达到一个相对稳定值。在相同实验温度下,实验体系的动态平衡压力值与流速成正比。在实验条件下,体系动态平衡压力在 2.14 m/s 时达到最大值 117 kPa;在 1.45 m/s 时达到最小值 108 kPa。

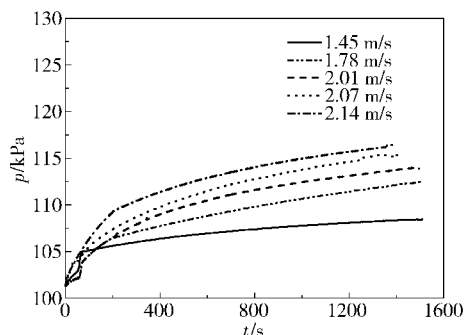


图 3 室温常压下不同流速时系统压力随时间的变化

Fig. 3 Pressure variations with time with different velocities at room temperature and atmospheric pressure

2.2 静态平衡到动态平衡的偏移

在静态条件下,气液相平衡体系的气相分压与液相中溶质的浓度应该满足亨利定律

$$p_e = Hc_e \quad (1)$$

其中二氧化碳-水体系的亨利系数 H 可以从文献[16]中获得

$$H = 2.8249 \times 10^6 \exp\left(\frac{-2044}{T}\right) \quad (2)$$

由式(1)~(2)可知,温度较低时,溶解在水中的 CO_2 的量更多。不同温度下,气液相平衡状态不同,因此动态平衡体系的压力能够直观的表达体系达到动态平衡时,从液相中解吸出的 CO_2 的量,但是不能用于对不同温度下动态平衡状态的比较。

体系的动态平衡压力由压力传感器读出,从饱

和溶液中解吸出的 CO_2 引起的气相分压的变化可以通过这一数据计算得到

$$p = p_{\text{sys}} - p_{\text{pump}} - p_{\text{pipe}} \quad (3)$$

常压下,动态相平衡体系中 CO_2 在水中的饱和溶解度^[17]与静态相平衡体系进行了比对。当液体流速为 1.78 m/s 时的比对数值列在表 1 中。

表 1 动态相平衡体系溶解度与文献值对比
Table 1 Comparison of dynamic and thermodynamic equilibrium

温度/K	$c_e/\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	$c_d/\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
288.15	4.32×10^{-2}	3.84×10^{-2}
293.15	3.83×10^{-2}	3.41×10^{-2}
298.15	3.40×10^{-2}	3.02×10^{-2}
303.15	3.04×10^{-2}	2.73×10^{-2}

为了平行比较不同实验条件下的动态平衡状态,引入了动态平衡与静态相平衡的平衡偏移率(r),并以此为标准,描述流动对动态平衡偏移的影响规律

$$r = \frac{(p - p_e) V_g}{RT} \bigg/ \frac{p_e V_l}{H} \quad (4)$$

在实验过程中,认为静态相平衡时液相为该温度下的饱和溶液,于是静态相平衡的体系压力由该温度下饱和溶液浓度计算得到。

图 4 给出了二氧化碳-水体系,在流速分别为 1.45, 1.78, 2.01, 2.07 和 2.14 m/s,温度分别为 288.15, 293.15 和 303.15 K 时,动态平衡偏移率的数值。

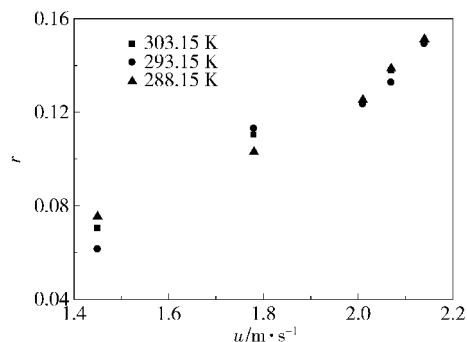


图 4 不同温度时 r 随流速的变化

Fig. 4 Variation in r with velocity at different temperatures

如图 4 所示,在相同的实验温度下,平衡的偏移率与流动速度成正比,流动速度越大动态平衡偏离静态相平衡的程度也越大。而在相同流速时,偏移率相对于温度的变化并没有明显的规律。图 4 中显

示,在流速较小时,不同温度下的实验点更加分散,当流速较大时,不同温度下的实验点比较集中。但是,相同流速下,不同温度的实验点间的绝对差别并不大。在实验条件下,偏移率在流速为 2.14 m/s,达到最大值 15%;在流速为 1.45 m/s 时,达到最小值 7%。这一数值在化工生产和应用中的意义很大。

2.3 动态平衡偏移率的关联式

本研究的目的是提出动态平衡偏移的现象,并通过实验对该现象进行定量的分析。为了便于对实验数据的分析,将式(4)变形为

$$r = \frac{p - p_e}{p_e} \frac{V_g}{V_l} \frac{H}{RT} \quad (5)$$

观察式(5)可以发现,与动态平衡偏移率有关的因素可以整理为3项。式(5)中第一项为气相压力变化相,这一项直观的反映了动态平衡的气相压力与相平衡时的气相压力间的关系。第二项为体积项,反映了气液两相的体积比对平衡偏移率的影响。由于在固定的一次实验中,气液相的体积比是常数,因此该项也可以说是反映了实验设备对平衡偏移率的影响。第三项为热力学参数相。这一项中包含了温度、亨利系数和气体常数。而亨利系数仅受温度和流体种类的影响,于是这一项反映了温度对平衡偏移率的影响。

为了便于对实验结果进行拟合,对动态平衡偏移率做了一些理论分析。影响动态平衡偏移的主要因素为流体的流动和温度的变化。对于特定的设备,流体的流动速度和实验温度都确定的时候,动态平衡偏移率也是一定的。为研究流动速度和实验设备的共同影响,将这两个因素无因次化为雷诺数(Re)。当气液种类一定时,温度的变化会对亨利系数产生影响是因为温度的变化,会引起气液相物性的变化。在本实验的温度范围内(228.15 ~ 303.15 K),气液两相的黏度变化最大。于是式(5)经过无因次化整理后变形为

$$r = A(Re)^B \left(\frac{\mu_l}{\mu_g} \right)^C \quad (6)$$

式(6)中, A , B , C 都是无因次化后的待解系数。

为保证拟合数据的可靠性,当静态相平衡时的气相压力为 101.325 kPa 时,在温度为 288.15 ~ 303.15 K 区间内每隔 5 K 取一个温度实验,在流速为 1 ~ 3 m/s 区间内每隔 0.5 m/s 取 1 个流速进行实验,动态平衡偏移率随温度和流速变化的规律如图 5 所示。

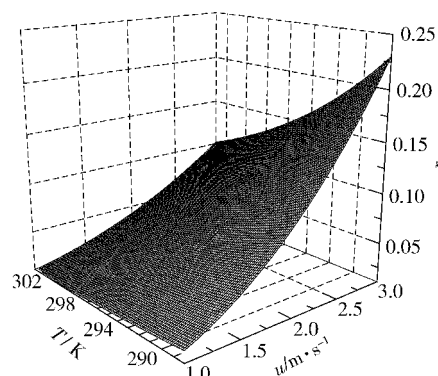


图5 r 随温度和流速变化的 3D 图

Fig. 5 3D graph of r vs temperature and velocity

从图 5 中可以看出,温度一定时,动态平衡偏移率随着流速的增大而增大;流速一定时,动态平衡偏移率随着温度的升高而降低。在较低的温度下,动态平衡偏移率随着流速的变化更明显,同样的,在较高的流速下,动态平衡偏移率随着温度的变化也更明显。在实验条件下,动态平衡偏移率最大可达 23.1% 最小可达 2.1%。

将实验数据带入式(6)中,并拟合后得到

$$r = 6.3142 \times 10^{-10} (Re)^{1.6549} \left(\frac{\mu_l}{\mu_g} \right)^{1.0580} \quad (7)$$

观察式(7)可知,动态平衡偏移率正比与雷诺数的 1.6549 次方,液气黏度比的 1.0580 次方。受实验条件的影响,式(7)的适用范围为 $7500 < Re < 42000$ 且 $288.15 \text{ K} < T < 303.15 \text{ K}$ 。

3 结论

(1)流动状态下,达到静态平衡的气液两相会发生平衡的偏移,并达到一个新的动态平衡状态。在实验条件下,动态平衡偏移率最大可达 15%。

(2)温度一定时,动态平衡偏移率随着流速的增大而增大;流速一定时,动态平衡偏移率随着温度的升高而降低。在较低的温度下,动态平衡偏移率随着流速的变化更明显,同样的,在较高的流速下,动态平衡偏移率随着温度的变化也更明显。动态平衡偏移率满足 $r = 6.3142 \times 10^{-10} (Re)^{1.6549} (\mu_l/\mu_g)^{1.0580}$ 。其适用范围为 $7500 < Re < 42000$ 且 $288.15 \text{ K} < T < 303.15 \text{ K}$ 。

(3)液相湍动达到一定程度后,流动对二氧化碳-水体系相平衡偏移的影响明显,进行工程计算时不可忽略流动带来的影响。对二氧化碳-水体系进行气液相分离时,可使用升温 and 扰动结合的手段提高

效率、节约成本。

符 号 说 明

A —动态平衡偏移率关联式中的待解系数

B —动态平衡偏移率关联式中的待解系数

C —动态平衡偏移率关联式中的待解系数

c_d —动态相平衡时液相浓度, kmol/m^3

c_e —静态相平衡时液相浓度, kmol/m^3

H —亨利系数, $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{kmol}$

p —动态平衡时二氧化碳的分压, kPa

p_e —静态相平衡时二氧化碳的分压, kPa

p_{pump} —蠕动泵的压头, kPa

p_{pipe} —管路压力损失, kPa

p_{sys} —气液体系的动态平衡压力, kPa

R —气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

Re —雷诺数

r —动态平衡偏移率

T —温度, K

t —时间, s

u —流速, m/s

V_g —气相体积, m^3

V_l —液相体积, m^3

μ_g —气相黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$

μ_l —液相黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$

参考文献:

- [1] 孟令宗, 明静静, 杨晨, 等. 三元体系 $\text{H}_3\text{BO}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 在 308.15 K 和 323.15 K 稳定相平衡研究[J]. 广东微量元素科学, 2012, 19(6): 46-51.
Meng L Z, Ming J J, Yang C, et al. Stable Phase Equilibrium of the Aqueous Ternary System $\text{H}_3\text{BO}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 308.15 K and 323.15 K[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2012, 19(6): 46-51. (in Chinese)
- [2] 桂霞, 汤志刚, 费维扬. 高压下 CO_2 在几种物理吸收剂中的溶解度测定[J]. 化学工程, 2011, 39(6): 55-58.
Gui X, Tang Z G, Fei W Y. Solubility determination of CO_2 in physical solvents under high pressure[J]. Chemical Engineering (China), 2011, 39(6): 55-58. (in Chinese)
- [3] 陈杰, 曾爱武, 袁希钢. 双光路纹影仪观察气液传质界面湍动现象[J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3040-3044.
Chen J, Zeng A W, Yuan X G. Dual-path Schlieren technique on interfacial turbulence phenomena in gas-liquid mass transfer[J]. CIESC Journal, 2012, 63(10): 3040-3044. (in Chinese)
- [4] 张秋春, 姜元涛, 熊丹柳, 等. 筛板精馏塔的板效率研究[J]. 化学工程, 2011, 39(7): 18-21.
Zhang Q C, Jiang Y T, Xiong D L, et al. Research on tray efficiency of sieve tray[J]. Chemical Engineering (China), 2011, 39(7): 18-21. (in Chinese)
- [5] 王连波, 赵钰琳, 丁鉴. 现代化学基础: 第1册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 264.
Wang L B, Zhao Y L, Ding J. Modern chemical foundation: Vol 1 [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1987: 264. (in Chinese)
- [6] 郑萍, 陈明元. 相平衡与 CO_2 在水中的扩散速率: CO_2 排水集气法[J]. 贵州教育学院学报: 自然科学版, 2004, 15(2): 69-70.
Zheng P, Chen M Y. On the phase equilibrium and the rate of CO_2 diffusion in water: the CO_2 collection process with displacement of water in laboratory[J]. Journal of Guizhou Educational College: Natural Sciences, 2004, 15(2): 69-70. (in Chinese)
- [7] Kordač M, Linek V. Dynamic measurement of carbon dioxide volumetric mass transfer coefficient in a well-mixed reactor using a pH probe: analysis of the salt and supersaturation effects[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47: 1310-1317.
- [8] 郑丹星. 流体与过程热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 187.
Zheng D X. Thermodynamics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 187. (in Chinese)
- [9] Lu H H, Yang Y M, Maa J R. On the induction criterion of the marangoni convection at the gas/liquid interface [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36: 474-482.
- [10] Smigelschi O, Suciu G D. Carbon dioxide absorption by turbulent plunging jets of water[J]. Chemical Engineering Science, 1977, 32: 889-897.
- [11] Sun Z F, Yu K T, Wang S Y, et al. Absorption and desorption of carbon dioxide into and from organic solvents: effects of rayleigh and marangoni instability[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, 41: 1905-1913.
- [12] Harvey E A, Smith W. The absorption of carbon dioxide by a quiescent liquid[J]. Chemical Engineering Science, 1959, 10: 274-280.
- [13] Jajuee B, Margaritis A, Karamanev D, et al. Application of surface-renewal-stretch model for interface mass transfer [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61: 3917-3929.
- [14] 马丽丽, 张珍祺, 郭锴. 二氧化碳-水体系动态溶解平

- 衡的探索性研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(6): 11–15.
- Ma L L, Zhang Z Z, Guo K. Explorative research on the dynamic dissolution equilibrium in the carbon dioxide-water system[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2009, 36(6): 11–15. (in Chinese)
- [15] 陈敏恒, 丛德滋, 方图南, 等. 化工原理: 上册[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 41.
- Chen M H, Cong D Z, Fang T N, et al. Chemical engineering principle: Vol 1[M]. 3rd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 41. (in Chinese)
- [16] Versteeg G F, van Swaaij W P M. Solubility and diffusivity of acid gases (CO_2 , N_2O) in aqueous alkanolamine solutions[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1988, 33(1): 29–34.
- [17] 李梦龙. 化学数据速查手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 197.
- Li M L. Concise handbook of chemical data[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 197. (in Chinese)

Deviation of the carbon dioxide–water gas–liquid balance from thermodynamic equilibrium when in turbulence

ZHANG ZhenZhen¹ QIAN Zhi² LUO HuiJuan¹ SONG JunNan¹
JIANG XiaoBo¹ GUO Kai¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The carbon dioxide–water system has been employed for a flowing gas–liquid equilibrium investigation. The experiment was carried out in a constant volume vessel which was connected to a horizontal circulation pipe and a peristaltic pump. The experiments were carried out at temperatures of 288.15 K–303.15 K with an interval of 5 K, and flow velocities of 1 m/s–3 m/s with an interval of 0.5 m/s. The temperature and pressure data were recorded by a computer system. The results showed that the ratio of the excess carbon dioxide in the gas phase to the thermodynamic equilibrium amount of carbon dioxide in the liquid (r) was proportional to the flow velocity and inversely proportional to the temperature. The correlation of r was gained by fitting experimental data as $r = 6.3142 \times 10^{-10} (Re)^{1.6549} (\mu_l/\mu_g)^{1.0580} (7500 < Re < 42000, 288.15 \text{ K} < T < 303.15 \text{ K})$. Under the experimental conditions employed, the maximum value of r that could be attained was 15%.

Key words: carbon dioxide–water system; dynamic equilibrium; Reynolds number; liquid–gas viscosity ratio