

研究论文

规整填料塔精馏的 Marangoni 效应

耿 皎 洪 梅 肖 剑 张志炳

(南京大学化工系, 江苏 南京 210093)

摘 要 选用 6 种代表性物系对陶瓷板波纹和不锈钢丝网规整填料进行全回流精馏实验, 考察 Marangoni 效应对规整填料液体流动分布及传质的影响。结果表明: 对纯有机体系, Marangoni 效应影响较小; 而对有机物的水溶液, Marangoni 效应严重影响着填料的润湿和传质效率。

关键词 规整填料 表面张力 Marangoni 效应 传质

中图分类号 TQ 021.4

文献标识码 A

文章编号 0438 - 1157(2002)06 - 0600 - 07

MARANGONI EFFECT IN DISTILLATION
WITH STRUCTURED PACKING

GENG Jiao, HONG Mei, XIAO Jian and ZHANG Zhibing

(Department of Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

Abstract To investigate the influence of Marangoni effect on liquid flow and its distribution as well as separation efficiency of structured packing, binary distillation experiments were carried out at total reflux using six typical systems for ceramic corrugated sheet and stainless steel gauze structured packing. It was shown that the influence of Marangoni effect was small for pure organic systems. However, for aqueous organic systems, hydraulics and mass transfer of structured packing were both strongly influenced by Marangoni effect.

Keywords structured packing, surface tension, Marangoni effect, mass transfer

引 言

Marangoni 效应是指液相由于局部浓度或温度、压力等不同, 引起局部表面张力差异, 从而导致液相表面张力梯度形成的一种力学现象。表面张力梯度的存在会引发表面张力低的部分流体向表面张力高的液相方向流动。在填料塔中, 液相沿填料表面成膜状流动, 随着气液间不断进行传质交换, 液相浓度沿流动方向不断发生变化。由于各组分的表面张力的差异, 不同浓度的液相因温度不同, 其表面张力也不同, 因而产生表面张力梯度。这种梯度的存在对液相的流动与传质有着较大的影响^[1~4]。若 $\sigma_{\text{重}} > \sigma_{\text{轻}}$, 顺着液体宏观运动方向, 由于液相中重组分含

量增加, 轻组分含量减少, 则塔内液体形成正的表面张力梯度, 将有助于液相沿液体流动方向在填料表面成膜的趋势。这时, 填料有效传质面积大, 效率高, 这类物系称为正体系; 反之, 若 $\sigma_{\text{重}} < \sigma_{\text{轻}}$, 则为负体系。负体系沿液体流动方向在塔内形成负的表面张力梯度, 将有助于液膜向塔顶方向拽拉的趋势, 液膜易破碎并结聚成液滴或不规则液块, 从而填料有效传质面积大幅度减少, 引起分离效率下降。有研究人员^[5,6]发现: 对正体系, 当表面张力梯度大到一定程度后, 将会引起界面湍动, 形成涡, 使传质系数得以大幅度提高。实验证明对于散堆填料, 正体系的效率通常是负体系的 2~3 倍。

2000 - 09 - 08 收到初稿, 2000 - 11 - 13 收到修改稿。

联系人及第一作者: 耿皎, 男, 26 岁, 博士。

基金项目: 国家“985”工程资助项目。

Received date: 2000 - 09 - 18.

Corresponding author: GENG Jiao. E-mail: segz@nju.edu.cn

以往的工作主要在散堆填料塔中进行，而对规整填料研究得较少。一般认为规整填料塔中液相流动较为均匀，加上液体重力冲量的作用，Marangoni 效应的影响将不太明显。但最近研究发现在规整填料中，Marangoni 效应仍有较大的影响^[7,8]。由于各自工作所选物系以及实验条件不同，所测得的结果并不十分一致，有的还互相矛盾。本文选用多种物系对规整填料塔 Marangoni 效应进行精馏实验研究，目的在于了解液相表面张力及其梯度对规整填料表面流体分布、气液表面传质过程的影响。这对于深入研究传质机理，建立可靠的传质模型，以及新型规整填料结构的设计均有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验是在 $D_i = 83\text{ mm}$ 的钛材精馏塔中进行，加热釜和冷凝器的换热面积均为 1.5 m^2 ，加热釜液容量为 10 L ，塔高 4.5 m ，填料层装填高度为 3 m 。从进气口向上依次每隔 0.4 m 设气相取样口（5[#]、6[#] 取样口之间相距 0.65 m ），为避免液相吹出和液相滞留，取样口向上略微倾斜。冷凝器流出液体全部回流进入塔内分布器，分布器有效喷淋点数为 9 个。由于塔径较小，气相分布可认为是均匀的，故不设气体分布器。加热装置采用 24 kW 的有机相载体电加热装置，通过设定进出加热釜的导热油温度来控制气液相负荷，全塔进行全回流操作。实验填料选用 350X 陶瓷板波纹和不锈钢丝网板波纹规整填料。实验装置如图 1 所示。

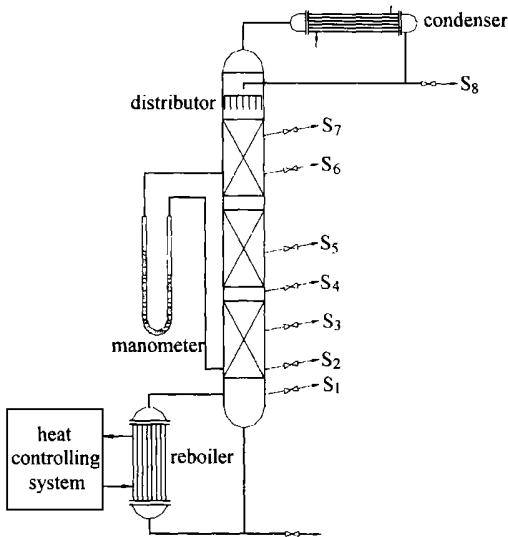


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.2 实验物系

实验分别选用纯有机物体系和有机物水溶液。纯有机物系的表面张力低，在塔内形成的表面张力梯度也较小；而有机物水溶液表面张力及其梯度都很大。表 1 是所选用实验物系的浓度组成、体系性质及可能的 Marangoni 效应强弱情况（从 M 因子计算结果得出）。

Table 1 Systems for distillation			
Systems	Positive / Negative	Marangoni effect	Mole fraction of light component
ethanol - water	+	very strong	0.0583
acetic acid - water	-	very strong	0.0985
hexane - benzene	+	strong	0.404
benzene - heptane	-	strong	0.540
cyclohexane - benzene	+	weak	0.216
benzene - cyclohexane	-	weak	0.179

Note: + represents positive system, - represents negative system, the same for the following text.

1.3 实验过程

在每种填料或体系开始试验时，先调至最大加热负荷，使塔内填料预液泛，再降至固定负荷。待稳定后 $1.5\sim 2\text{ h}$ ，于各取样口取样，同时记录塔顶回流量与压差计压降读数。再调整加热负荷，重复上述步骤，每种体系进行 4 种不同负荷下的测定。

对乙醇 - 水、乙酸 - 水，由于在大部分浓度范围，折光率随组成变化不灵敏，因此乙醇 - 水采用 CDMC - 4A 型气相色谱仪测定，而乙酸 - 水则采用 NaOH 标液滴定分析其摩尔浓度，再移 1 ml 样品通过称量法测其密度，然后计算其摩尔浓度。其余物系均用 4WJ 型阿贝折光仪测其折光率分析其组成。

1.4 实验数据处理

1.4.1 计算 N_{og} 和 $HETP$ N_{og} 和 $HETP$ 分别指气相总传质单元数和相当于 1 个理论级（板）分离效果所需的填料层高度，根据定义有

$$Z = N \cdot HETP = N_{og} H_{og}$$

当分离程度不高时，可近似将平衡线视为直线，气提因子 $\lambda = m_{yx}L / V$ 。

$$\lambda = 1, HETP = H_{og} = \frac{Z}{N_{og}}$$

$$\lambda \neq 1, HETP = \frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} \cdot H_{og} = \frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} \cdot \frac{Z}{N_{og}}$$

而

$$N_{og} = \int_1^a \frac{dy}{y - y^*}$$

对于全回流, $y = x$, $dy = dx$, 相对挥发度 α 变化不大时

$$y^* = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, N_{og} = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\alpha \ln \frac{1 - x_b}{1 - x_t} + \ln \frac{x_t}{x_b} \right)$$

α 变化较大时, N_{og} 用 Simpson 法积分求解。

1.4.2 N_{og} 随填料层高度的变化 在绘制填料的 N_{og} 随填料层高度变化关系图时, 需排除液相和气相初始分布(端效应)的影响。实验中采取以 S_2 作为基准点, 在 S_2 至 S_7 段间绘制 N_{og} 与 H 的关系曲线, 这样曲线反应的是填料本身对气液流动分布和传质的性能。

气相体积总传质系数 $K_G a$ 是气相总传质系数和有效传质面积的乘积, 直观反映了塔内流动传质的好坏。

$$K_G a = \frac{V dy}{y^* - y} dH = \frac{dN_{og}}{dH}$$

如果塔内 $K_G a$ 是一常数, 则 N_{og} 与 H 的关系曲线是条直线。

2 泡点下液相表面张力和 M 因子的计算

在大气压力和泡点温度下, 大多数溶液的表面张力难以直接从文献中查阅, 需选用相应的表面张力模型进行计算。纯组分的表面张力由文献[9]推荐的经验关联式得到, 有机混合物和有机物水溶液的表面张力分别采用推荐的模型^[10]进行计算。计算结果与文献结果^[11,12]基本一致。

M 因子是用来衡量 Marangoni 效应大小的函数, 定义为

$$M = \frac{d\sigma}{dx} (x - x^*)$$

它包括了表面张力梯度、操作工况和气液平衡关系对 Marangoni 效应的影响。在考察某精馏过程中的 Marangoni 效应时, 不仅要注意物系本身表面张力随组成变化的大小, 还要考虑到相平衡曲线与操作线的影响。如果物系表面张力变化很大, 但由于平衡曲线与操作线非常接近, 塔顶塔底组成变化不大, 则塔内的 Marangoni 效应仍非常小。

由于实验在全回流下进行, 因此在计算得到各物系相平衡曲线和表面张力随组成变化曲线基础上可进一步得到 M 因子随液相组成的变化关系图。对于 M 因子的计算, 当 x 变化不大时, 可认为

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta x}$$

来近似求解。在全回流操作下, 气液流量相等, $y = x$, x^* 为与 y 平衡的液相摩尔组成。

3 实验结果与讨论

图 2~图 5 是实验物系的表面张力和 M 因子计算结果图。从图 2、图 4 可看出有机物水溶液的表面张力很高, 平均在 $4.0 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 左右, 是纯有机物系的 2~3 倍, 且变化范围也很大, $\Delta\sigma$ 达 $4.0 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 而纯有机物体系只有 $(5 \sim 10) \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。此外, 有机物水溶液体系表面张力随液相组成呈非线性关系变化, 且在浓水相部分, 梯度特别大。纯有机物系与组成基本呈线性关系。

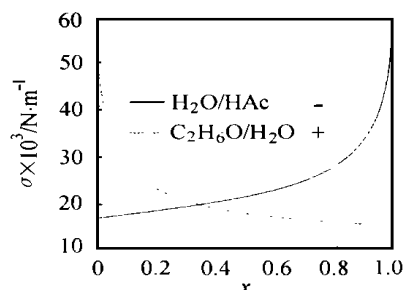


Fig. 2 σ vs x at atmosphere and bubbling point (organic - water system)

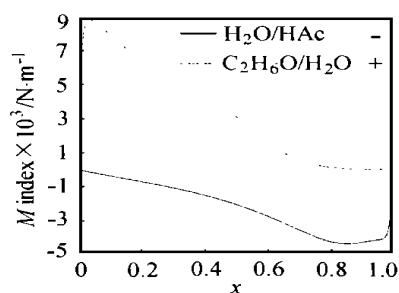


Fig. 3 M index vs x at atmosphere and bubbling point (organic - water system)

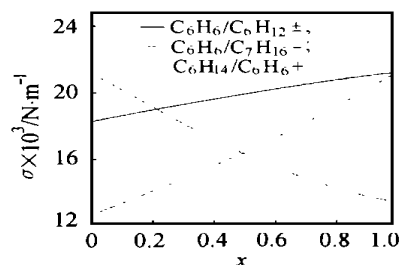


Fig. 4 σ vs x at atmosphere and bubbling point (organic - organic system)

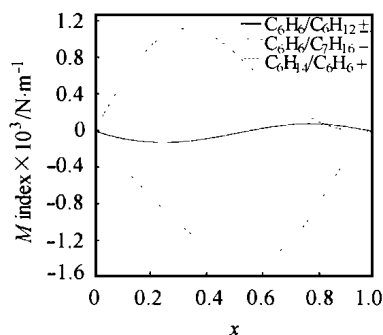


Fig. 5 M index vs x at atmosphere and bubbling point (organic - organic system)

由图 3、图 5 看出, 正物系 M 因子大于 0, 负物系小于 0, 共沸系的 M 因子数值则在共沸点两侧符号相反, 分别为正系和负系。其中水溶液的 M 因子比有机物系的大很多, 因而可以推测其 Marangoni 效应也相应比有机物系明显。从图中还可看出, 有机物系的 M 因子最大峰出现在液相组成成为 0.4~0.6 的中间浓度区间, 而水溶液却主要集中在水浓度很高的区间。

图 6、图 7 是 Martin^[13]等人在 $\Phi 25$ mm 塔内 3×0.4 mm 芬斯克环的实验结果。图中表明,

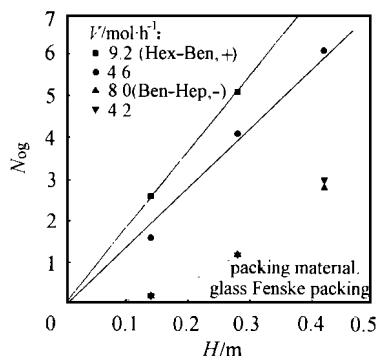


Fig. 6 Change of N_{og} along packing height

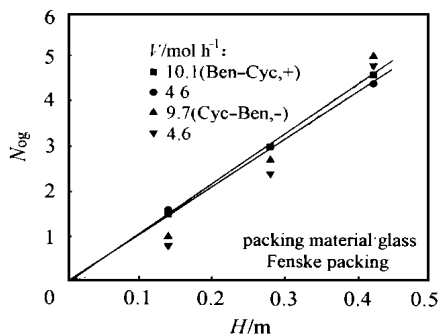


Fig. 7 Change of N_{og} along packing height

对于正体系, N_{og} 随填料床层高度呈线性变化, 气相体积总传质系数 $K_G a$ 是一常数。对于负体系, 则 N_{og} 随填料床层高度呈曲线变化, $K_G a$ 是一变量。Martin 认为这主要是塔内负表面张力梯度引起填料表面液膜破碎, 传质面积发生了变化, 造成气相总传质系数也不断改变。

图 8、图 9 为各物系在 350X 陶瓷板波纹填料和 350X 不锈钢丝网波纹填料的实验结果。对于陶瓷和丝网填料, 大部分纯有机物系的 N_{og} 与 H 呈线性关系。这表明塔内的气液流动分布比较均匀, 并没有因为 Marangoni 效应而引起填料的润湿面积大幅度改变, $K_G a$ 接近常数。这可能一方面是由于有机物系 M 因子较小, 而陶瓷填料具有很高的临界表面张力, 以及填料表面有很多微小孔穴有利于填料的润湿; 而不锈钢丝网填料由于其表面强烈的毛细作用, 液体成膜性能良好, 有效地削弱了 Marangoni 效应引起的液膜破碎、传质面积减小等不良影响。另一方面, 由于规整填料操作液量比较大, 液体自身的重力作用和动能在一定程度上也有利于克服 Marangoni 效应。可见, 在规整填料中, Marangoni 效应并没有像散装填料一样引起填料润湿面积大幅度减小。

此外, 由图还可得知, 在有机物系中, 分离己烷/苯的效率最高, 苯/正庚烷最低, 正体系的效率总体要比负体系略高。但在大液量下, 负体系也能表现出很高的分离效率, 接近甚至超过正体系。这是因为负体系的液膜不稳定且表面张力小, 在大气量下, 液体被切割成许多细小的液滴散落在填料气相通道中, 因而传质面积大大增加之故。对于正体系, 流量对效率的影响并不明显, 图中表现为各条直线比较集中。而对于负体系, 如正庚烷, 在大流量下, 效率明显升高, 各种负荷下效率相差较大, 图中表现为直线比较分散。这说明, 对于正体系, 液相润湿及液相表面更新都接近一极限, 而负体系则距完全润湿还有很大的差距, 在大液量下, 液体的动能、自身的重力以及液相湍动程度的加剧, 都在一定程度上提高了润湿面积, 同时也加快了液膜的表面更新, 因而效率得以较大的提高。

对于有机物水溶液, 情况则有所不同, 首先表现在正、负体系分离效率相差很大。对乙醇/水, 其效率比有机正体系效率还要高, 而乙酸/水体系则非常低, $HETP$ 值是纯有机物系平均值的 2 倍以上。这说明有机物水溶液本身表面张力大并不是

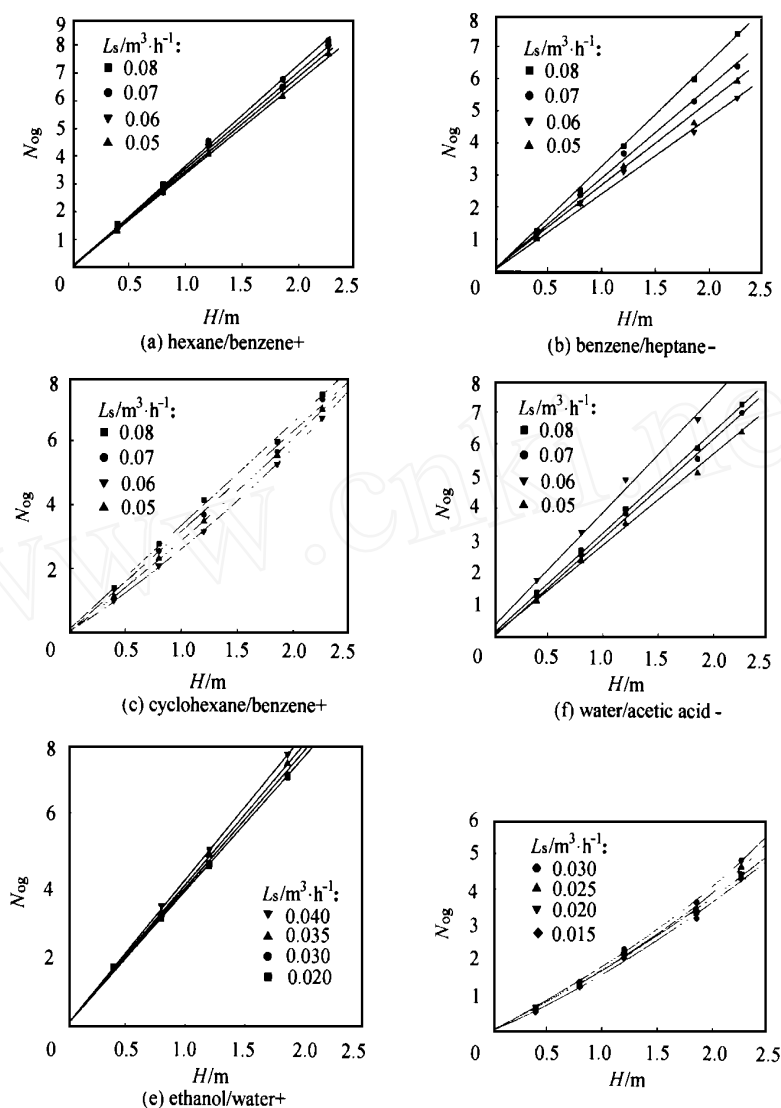


Fig. 8 Change of N_{OG} along packing height
(packing material: ceramic)

引起分离乙酸/水效率低的最直接因素,而最可能的是 Marangoni 效应的影响.其次,乙酸/水的 N_{OG} 随 H 呈非线性变化,也没有出现大负荷下压降增大,效率大幅提高的现象.对于乙醇/水体系,正的表面张力梯度使得液膜稳定,利于填料完全润湿,同时其较大的梯度使液膜更新快,甚至引起界面湍动,使传质系数得以提高.对于乙酸/水体系,其效率低,不可能仅仅是因为传质系数小造成的^[3,4,13],其原因可能主要是填料润湿差,传质面积小而引起的, N_{OG} 与 H 呈非线性关系证明了这点.而气相总传质系数变化不大(图中表现为曲线不陡),是由于极大的负张力梯度使液膜极易破碎,

填料本身润湿面积较小,当这种减小达到一定程度后,变化就不再明显.由于有机物水溶液的表面张力很大,液滴不易从液相主体中切出,因而没有出现大负荷下效率升高,压降变大的现象.

图 10 是两种填料的传质性能的实验结果.从图中可看出,丝网填料的通量比陶瓷填料的通量要大.同负荷下,前者传质性能略高.这也说明虽然不锈钢临界表面张力($\sim 4.0 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$)较陶瓷低,但其表面特殊结构引起的毛细作用对于克服 Marangoni 效应,增强润湿的性能能起到很好的效果.

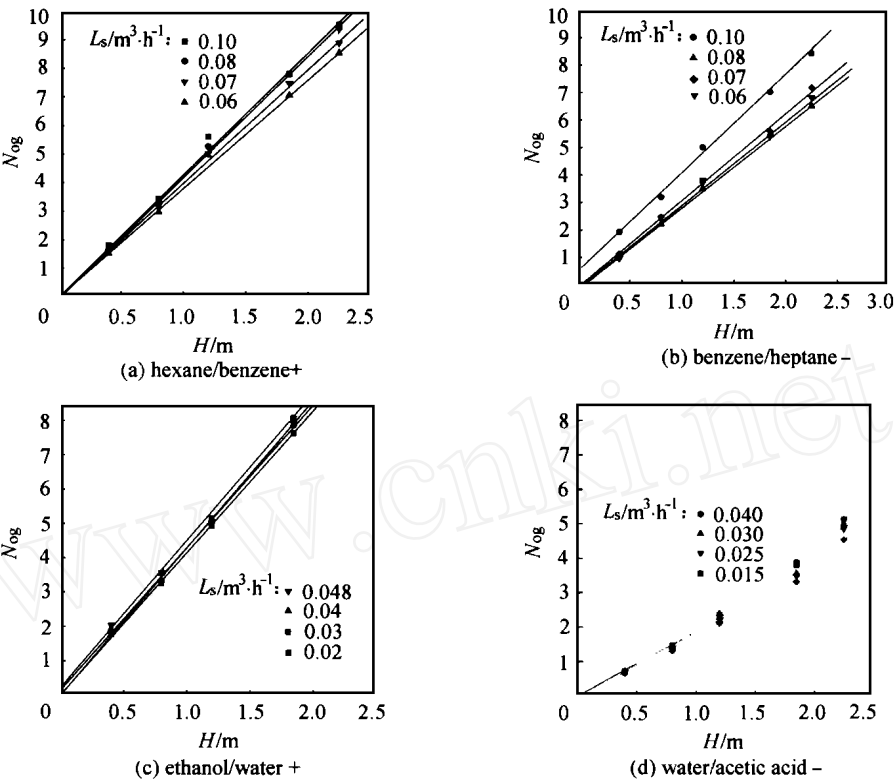


Fig. 9 Change of N_{og} along packing height
(packing material: stainless steel, Gauze)

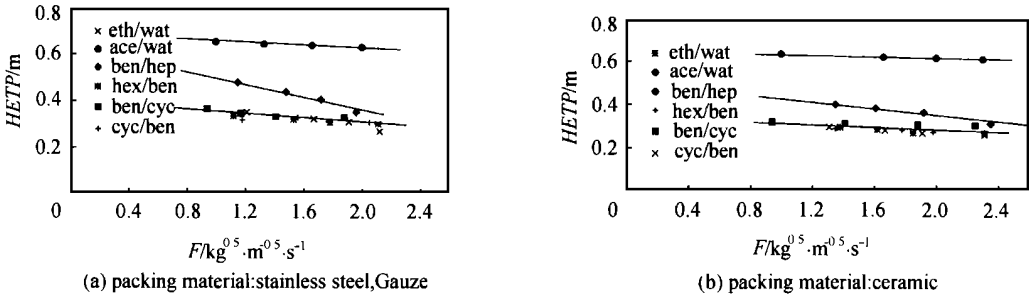


Fig. 10 $HETP \propto F$ factor for two different packing materials

4 结 论

(1) 用陶瓷板波纹填料和不锈钢丝网规整填料精馏时，纯有机物系的 Marangoni 效应较散堆填料要小，传质面积恒定。分离普通有机物系，正体系总体上要比负体系的效率略高。对于有机负体系，液相负荷对效率影响较大：液量大，效率高，压降亦较大；液量小，效率下降快。

(2) 对于有机物水溶液体系，负体系的效率比正体系的低很多，且液相负荷对效率的影响较小。

研究表明 Marangoni 效应造成填料润湿差是其主要原因。

符 号 说 明

- F —— 气相负荷动能因子, $kg^{0.5} \cdot m^{-0.5} \cdot s^{-1}$
- H —— 填料高度, m
- H_{og} —— 气相总传质单元高度, m
- $HETP$ —— 等板高度, m
- $K_G a$ —— 气相体积总传质系数, $mol \cdot m^{-1} \cdot h^{-1}$
- L —— 液相摩尔流量, $mol \cdot h^{-1}$
- L_s —— 液相体积流量, $m^3 \cdot h^{-1}$

M —— M 因子, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
 m_{yx} —— 气液平衡线斜率
 N —— 理论板数
 N_{og} —— 液相总传质单元数
 V —— 气相摩尔流量, $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$
 V_s —— 气相体积流量, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
 x —— 液相轻组分摩尔分率
 x^* —— 与气相组成平衡的液相摩尔分率
 y —— 气相轻组分摩尔分率
 y^* —— 与液相组成平衡的气相摩尔分率
 Z —— 填料层总高度, m
 α —— 相对挥发度
 λ —— 汽提因子
 σ —— 表面张力, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

References

- 1 Zuiderweg F J, Harmens A. *Chem. Eng. Sci.*, 1958, **9**(2): 89—103
- 2 MOENS F P. *Chem. Eng. Sci.*, 1972, **27**(2): 275—283
- 3 MOENS F P. *Chem. Eng. Sci.*, 1972, **27**(2): 285—293
- 4 MOENS F P. *Chem. Eng. Sci.*, 1972, **27**(2): 403—408
- 5 Patberg W B, Koers A, Steenge W D E, Drinkenburg A A H. *Chem. Eng. Sci.*, 1983, **38**(6): 917—923
- 6 Ma Youguang(马友光), Liu Yongli(刘永利), Cheng Hong(成弘). *Chemical Engineering*(化学工程), 2000, **28**(2): 11—12
- 7 Proctor S J, Biddulph M W, Krishnamurthy K R. *AIChE J.*, 1998, **44**(4): 831—835
- 8 XU Z P, Afacan A, Chuang K T. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2000, **78**(1): 91—98
- 9 Yaws C L, Yang H C, Pan X. *Chem. Eng.*, 1991, **78**(3): 76—81
- 10 Reid R C, Prausnitz J M, Sherwood T K. *The Properties of Gases and Liquids*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1985
- 11 Cheng G X, Afacan A, Chuang K T. *Can. J. Chem. Eng.*, 1994, **72**(8): 614—621
- 12 Zuiderweg F J. *Chem. Eng. Res. Des.*, 1983, **61**(11): 388—390
- 13 Martin Martin, Perez A C. *Int. Chem. Eng.*, 1994, **34**(1): 76—81

信息与交流

美 Azdel 公司推出新型热塑性复合材料

美国 Azdel 公司最近推出一种新型热塑性复合材料——SuperliteAzdel 片材。该材料是用新工艺生产的玻璃纤维增强泡沫聚丙烯, 加工成本低, 用途广泛。

与传统的玻璃纤维增强聚丙烯相比, 该片材更薄更轻, 单位面积质量大约是普通复合材料的 1/10。新工艺用泡沫代替传统淤浆中的水, 从而使玻璃纤维分散更均匀, 成品片材更疏松多孔。该材料可用于汽车车顶衬里、车身地板、后壁板、尾厢地板、挡泥板等, 还可用于农机具、娱乐设施和医疗器械。Azdel 公司通过调整工艺参数, 控制成品相对密度, 生产出适应不同用途的 SuperliteAzdel 片材。目前, 该公司正打算将 SuperliteAzdel 片材的应用范围扩大到制造仪表板、门板。同时, 为了满足人们对新产品的需求, Azdel 公司着手开发第二代 SuperliteAzdel 片材。

(摘自“中国化工网”)