



论文

两种填料片表面润湿性能及其对 CO₂ 吸收传质的影响

朱明, 刘春江*, 袁希钢

化学工程联合国家重点实验室; 天津大学, 天津 300072

*通讯作者, E-mail: cjliu@tju.edu.cn

收稿日期: 2011-05-04; 接受日期: 2012-02-15

doi: 10.1360/032011-301

摘要 为提高 CO₂ 吸收填料塔的传质效率, 研究了填料片表面润湿性能变化对传质过程的影响. 设计了一种能够进行 CO₂ 吸收的气液接触传质实验装置, 并对两种具有不同液固接触角的平板进行了吸收传质对比实验, 实验采用 15 wt% 的 MEA 溶液为吸收剂, 原料气 CO₂ 与空气比例为 1:3. 通过实验给出了润湿性能对吸收传质效率的影响. 为进一步了解不同润湿条件下的流动和传质行为细节, 建立了基于 VOF 方法的三维计算流体力学模型, 模拟了与传质实验对应的不同液固接触角时液体降膜流动与传质行为, 得到了不同润湿性能时的降膜流动速度分布及浓度分布图像, 模拟结果与实验值吻合较好, 定量解释了接触角变化导致液膜流动结构和吸收传质效果变化的原因.

关键词二氧化碳吸收
表面润湿性能
湍流
降膜流动

1 引言

CO₂ 的大量排放是全球变暖的主要人为因素, 为减少 CO₂ 排放, 包括中国在内的多个国家 CO₂ 的捕集和封存 (CCS) 技术进行了研究. 其中醇胺水溶液化学吸收技术是捕集 CO₂ 的主要研究热点之一^[1-10], 而对吸收设备内的流动和传质细节进行深入研究可以有效提高 CO₂ 吸收传质效率, 降低捕集成本.

填料塔是吸收法捕集 CO₂ 的主要设备, 很多研究者对规整填料吸收 CO₂ 的细节进行了研究^[11-14]. Aroonwilas 等^[15]提出了规整填料吸收 CO₂ 的数学模型, 使用的填料有 Gempak4A, Mellapak500Y 和 Mellapak500X, 吸收剂有 NaOH 和乙醇胺 (MEA), 该课题组的模拟结果给出了吸收塔在不同轴向位置处的气相中 CO₂ 浓度分布、液相中相关物系浓度分布、系统温度、传质系数和有效相间传质面积. David 等^[16]

用 Aboudheir 等^[17]提出的数学模型模拟了 SulzerDX 填料内 MEA 溶液吸收 CO₂ 的过程, 采用 Henriques 等^[18]提出的关联式计算有效传质面积. 刘国标等^[19]采用拟单相体积平均计算传递学模型描述散堆填料塔内的化学吸收过程, 包括流体流动、传质和传热过程, 获得了与实验值接近的结果.

填料片表面的液膜流动方式对填料塔内的吸收传质效率有着重要影响. 采用 VOF (volume of fluid) 方法, Szulczewska^[20]和 Gu 等^[21, 22]研究了具有不同结构的规整填料片上的降膜流动, 模型考虑了波纹填料片上的微观结构差异、液相的黏度、表面张力和气相流速对液膜流动结构的影响. 同样采用 VOF 模型, Raynal 等^[23]提出了二维的 CFD 模型以预测与填料片表面具有相似结构的波纹板上的液膜厚度, 并用该结果推导出了规整填料中的持液量. 近期, Raynal 和 Royon-Lebeaud^[24]发展了多尺度的 CFD 计算方法用

以计算装有规整填料的塔设备中的气液两相流动, 并将模拟结果与实验数据进行了比较. 采用半经验模型和 CFD 技术, Valluri 等^[25, 26]模拟在中等雷诺数的条件下, 液膜在工业常用规整填料片上的流动演变. 在他们的工作中 CFD 方法被认为是可以用来修正半解析模型的虚拟化实验. Hoffmann 等^[27, 28]研究了两相和三相液膜在规整填料内的流动行为, 并将三相系统下的模拟结果与实验数据进行对比, 两者吻合较好. Yuan 等^[29]运用多相流 CFD 模拟技术, 模拟了在具有特定间隔填料塔内气液两相流动过程, 其中气相和液相错流和逆流流动. 结果显示在较低气相表观速率下 CFD 模型计算出的压力降与实验结果吻合较好. Ataki 和 Bart^[30]采用 Rombopak4M 填料, 将 CFD 模拟结果作为推导和修正描述润湿率、有效面积以及持液量的关联式基础. Xu 等^[31]采用 VOF 方法研究了三维垂直平板上的降膜流动, 考察了在液膜厚度方向和液膜流向上的速度分布, 包括有气相逆流接触和没有气相逆流接触的情况, 并且在有逆流接触时考虑了存在吸收和无吸收过程的情况. 模拟结果给出了在层流状态和气液相逆流接触时, 沿液膜流动方向和液膜宽度方向上的瞬时液膜厚度和浓度分布, 说明了在波动幅度比较大的地方浓度梯度也比较大. 在谷芳研究的基础上, 陈江波等^[32]采用 VOF 方法建立了规整填料内部气液降膜流动三维流体力学模型, 初步模拟了加压下规整填料塔内气、液两相逆流流动状况, 模拟物系和条件均与实际高压精馏实验一致. 模型中考虑了影响液膜流动的两个重要作用力: 表面张力和气、液相间作用力.

以上文献所研究的液膜流动方式, 并未考虑润湿性能的影响, 并且对于该领域的研究, 相关文献还很少^[33, 34]. 经过长期研究后发现, 液膜润湿性能对其流动方式能够产生很大的影响. 对于 CO₂ 吸收领域, 常用吸收剂醇胺溶液在普通规整填料片上的接触角很大, 开发新式规整填料, 降低其在填料片表面的接触角, 提高液膜的润湿性能, 对于提高 CO₂ 吸收效率具有重要意义. 本文从设计新型结构填料的角度出发, 采用三维气液两相流模型, 对填料片结构不同引起的液膜润湿性和流动行为的改变进行了初步的探索性研究.

2 实验设备及实验流程

为考察液固接触角变化对 CO₂ 吸收过程的影响, 首先设计了 CO₂ 的吸收传质实验装置, 实验流程如图 1 所示, 包括供气系统(1~5)、CO₂ 吸收接触器(7)、离心泵(9)和管道系统. 气相为空气与 CO₂ 的混合气体, 空气压缩机(2)供给空气, CO₂ 由 CO₂ 钢瓶(1)提供, CO₂ 与空气的流量由各自的转子流量计(3)控制, 通过气体混合器(4)后 CO₂ 与空气充分地混合. 混合后的气体通过温度控制系统(5)保持在恒定的温度, 再经过一个转子流量测量其该温度下的总流量. 气相从吸收接触器(7)底部进入, 与液相逆流接触后, 从接触器顶部排气管排出. 吸收液贮槽(8)中贮存有特定浓度的 MEA 溶液, 溶液先后通过离心泵(9)、液相温度控制系统(10)和转子流量计后从吸收接触器上部进入液相入口, 在气液接触平板上铺展形成液膜, 与气相接触传质后, 流入液相收集槽. 实验的操作压力为常压, 操作温度控制在 20±0.5 °C.

图 2 为降膜流动的 CO₂ 吸收接触器(a), 吸收接触器的主体结构由有机玻璃(PMMA)构成, 液体降膜流动的载体平板固定在接触器中, 倾角为 75°, 平板高

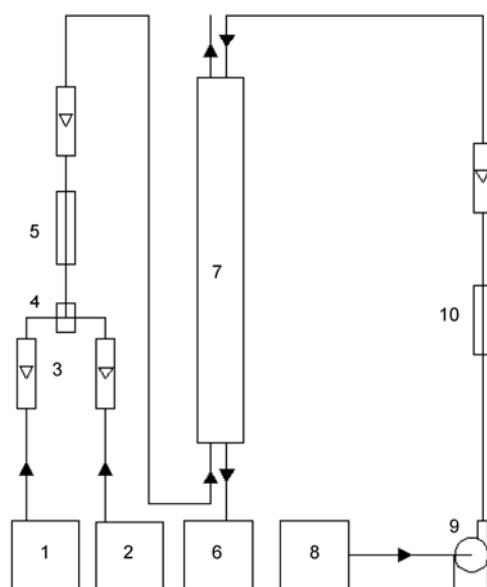


图1 实验装置流程图. 1, CO₂ 钢瓶; 2, 空气压缩机; 3, 转子流量计; 4, 气体混合器; 5, 气相温度控制系统; 6, 液相收集槽; 7, 吸收接触器; 8, 吸收液贮槽; 9, 离心泵; 10, 液相温度控制系统

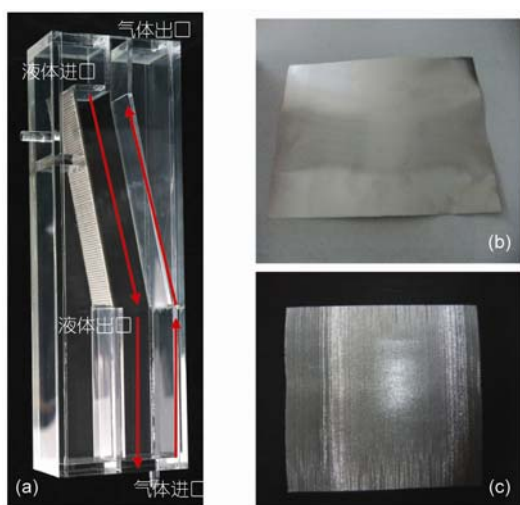


图 2 CO_2 吸收接触器与所用平板. (a) CO_2 吸收接触器; (b) 光滑平板; (c) 丝网平板

200 mm, 宽 50 mm, 长 60 mm. 平板倾斜角度和尺寸的设置均参考实际填料的特征参数. 该平板可以采用不同的材料, 以改变液体在固体表面的润湿性, 本文主要测量了两种材质的平板, 光滑不锈钢平板(flat plate)(图 2(b)), 材质为表面未处理过的 316L 不锈钢板; 丝网平板(mesh plate)(图 2(c)), 材质为 316L 的不锈钢丝网烧结成的平板.

实验过程中, 吸收液从接触器侧边的入口进入, 充满溢流堰后溢出, 在不锈钢板上形成液膜, 与气相逆流接触后从位于装置下端的出口流出. 含有 25% CO_2 的气相从接触器下部进入装置, 与液相逆流接触后从上端出口排出. 为避免 CO_2 在室内累积, 实验时接触器上端气相出口连接排气管将尾气通向室外.

实验时, 每一个实验点需重复 4 次以上, 取平均值作为最后的实验数据. 由于液相样品成分复杂浓度分析十分困难, 因此采集气体样品分析 CO_2 的吸收量. 气体样品分别取自吸收装置的进、出口. 使用 HP4890 型气相色谱分析气体样品浓度, 对于含有 CO_2 的气体样品采用 Plot-Q 型毛细管柱进行出峰检测. 色谱的柱温、进样口温度和检测器温度分别设置为 333、373 和 473 K.

3 液固接触角测量

液固接触角是表征液体润湿性能和影响液膜流动结构的主要参数, 对不同材质平板上的液固接触

角进行准确测量对于分析流动行为, 提高模拟计算的准确度有着重要意义. 吸收传质实验所用吸收液为 15 wt% 的 MEA 水溶液, 实验时首先测量了该液体在不同材质平板上的液固接触角.

实验使用的是 Data-physics 公司生产的 OCA15 型接触角测量仪测量. 图 3 给出了液滴在光滑固体平板上的接触角测量示意图, 液滴轮廓切线与平板的夹角 θ 即为液固接触角. 液滴从触碰固体表面到静止是一个动态过程, 从液滴前缘碰触到固体表面的一瞬间, 液滴与固体表面的接触角即被记录下来. 随着时间的推移, 样点不断增加. 当液滴的形状稳定后, 接触角会趋于一个常数, 该常数可以认为是液体在该固体表面的接触角值. 图 3 给出的是 MEA 水溶液在光滑不锈钢平板上接触角测量图片, 图 4 给出的是不同时间接触角数据变化曲线, 通过数据拟合, 可以

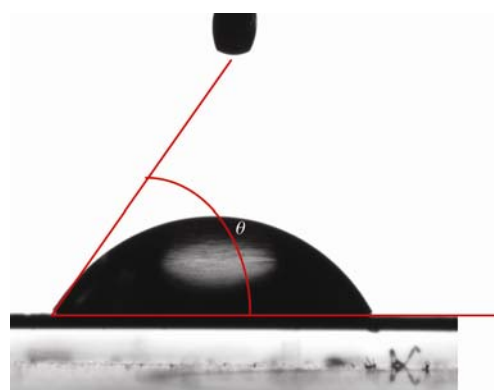


图 3 光滑平板上的液固接触角 θ (15 wt% MEA)

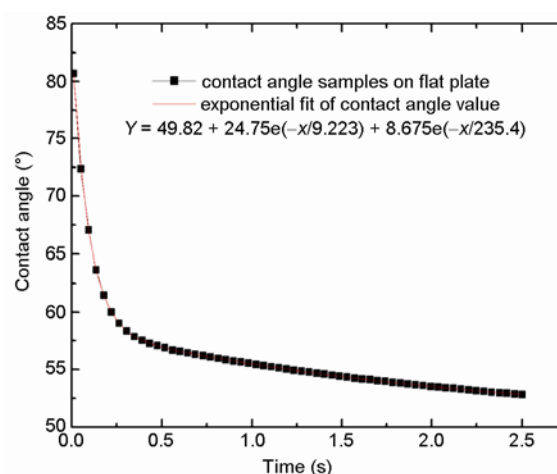


图 4 光滑平板上接触角 θ 的测量 (15 wt% MEA)

得到 15 wt% 的 MEA 水溶液在本文所给光滑不锈钢平板上的接触角为 49.82°。说明 MEA 水溶液在光滑不锈钢平板上的润湿性能不是很好。图 5 给出了 15 wt% 的 MEA 水溶液在不锈钢丝网平板上的接触角测量示意图, 从图中能看出其接触角较小。图 6 记录了接触角在不同时间的变化数据, 通过数据拟合可得出不锈钢丝网平板上的接触角是 1.446°。

4 数学模型

为更好地理解液固接触角变化对 CO₂ 吸收过程中液膜流动和传质行为的影响, 建立了三维计算流体力学模型模拟了与实验对应的 MEA 溶液吸收 CO₂ 的过程。

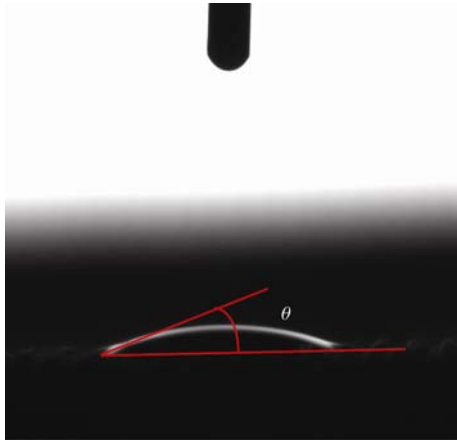


图 5 丝网平板上的液固接触角 θ (15 wt% MEA)

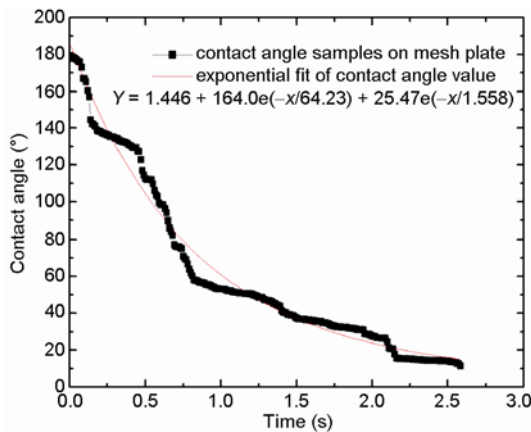


图 6 丝网平板上接触角 θ 的测量 (15 wt% MEA)

4.1 控制方程

连续性方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

体积分率方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\alpha_q u_{i,q}) = 0 \quad (2)$$

其中 q 代表液相或气相。

由于整个吸收过程是在湍流条件下, 动量输运方程为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \\ -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \overline{\rho u_i u_j} \right] + \rho g + F \end{aligned} \quad (3)$$

其中,

$$-\overline{\rho u_i u_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \rho \delta_{ij} k \quad (4)$$

湍动能 κ 方程表达式如下:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho \kappa) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \kappa u_i) \\ = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \kappa}{\partial x_j} \right] - \rho \varepsilon - \overline{\rho u_i u_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \end{aligned} \quad (5)$$

湍动能耗散率 ε 方程表达式如下:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) \\ = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] - C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{\kappa} \overline{\rho u_i u_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \end{aligned} \quad (6)$$

其中湍流黏度:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{\kappa^2}{\varepsilon} \quad (7)$$

标准 κ - ε 模型中的常数为: $C_\mu = 0.09$, $C_{\varepsilon 1} = 1.44$, $C_{\varepsilon 2} = 1.92$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\varepsilon = 1.3$ 。

动量输运方程中的源项 F 包括表面张力源项 F_{VOL} 和曳力源项两个部分 F_{LG} :

$$F = F_{VOL} + F_{LG} \quad (8)$$

对于气液两相流系统, 表面张力对液膜流动行为起到了非常重要的作用:

$$F_{\text{VOL}} = \sigma_{ij} \frac{\rho \kappa_i \nabla \alpha_i}{\frac{1}{2}(\rho_i + \rho_j)} \quad (9)$$

其中 ρ 是体积平均密度, σ 是表面张力系数, 界面曲率 κ 可用自由表面处单位曲面法向量 $\hat{n}$ 的散度表示:

$$k = \nabla \cdot \hat{n} = \frac{1}{|n|} \left[\left(\frac{n}{|n|} \cdot \nabla \right) |n| - (\nabla \cdot n) \right] \quad (10)$$

其中: $\hat{n} = \frac{n}{|n|}$, $n = \nabla \alpha_q$.

壁面处的曲面法向量 $\hat{n}$ 可以用下式表示:

$$\hat{n} = \hat{n}_w \cos \theta + \hat{m}_w \sin \theta \quad (11)$$

其中 $\hat{n}_w$ 和 $\hat{m}_w$ 分别为壁面处流体相界面的单位法向量和单位切向量. 接触角 θ 是流体相界面切线与壁面的夹角.

相间曳力源项 F_{LG} 可以用压力降的方式进行描述:

$$F_{\text{LG}} = \frac{dp}{dy} = \frac{1}{2} \frac{\rho f_{\text{LG}} |u_L - u_G| (u_L - u_G)}{\delta} \quad (12)$$

组分输运方程如下:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q w_q^i) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\alpha_q \rho_q w_q^i u_i) \\ &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\rho (D_q^i + D_e) \frac{\partial}{\partial x_i} (\alpha_q \rho_q w_q^i) \right] + S_{\text{CO}_2} (S_{\text{MEA}}) \end{aligned} \quad (13)$$

4.2 CO₂ 吸收源项

方程(13)描述了 CO₂ 吸收过程的传质行为, q 代表了气相或者液相. 方程中, MEA 吸收的 CO₂ 的量 S_{CO_2} 可由下式计算:

$$S_{\text{CO}_2} = -K_G a_e M_{\text{CO}_2} p_{y_{\text{CO}_2}} \quad (14)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G C_G} + \frac{1}{k_L E H} \quad (15)$$

E 是化学反应增强因子, 代表化学反应对传质的促进作用. 本模型对有效传质面积 a_e 作如下定义:

$$a_e = \zeta \left| \frac{\partial \alpha_q}{\partial x_i} \right| \quad (16)$$

反应增强因子 E 采用 Weltek^[35] 的表达式:

$$E = 1 + \left\{ \frac{1}{(E_i - 1)^{-1.35} + (E_1 - 1)^{-1.35}} \right\}^{1/1.35} \quad (17)$$

其中:

$$E_i = 1 + \frac{D_{\text{MEA,L}} X_{\text{MEA}}}{2 D_{\text{CO}_2,\text{L}} X_{i,\text{CO}_2}} \quad (18)$$

$$Ha = \frac{D_{\text{CO}_2,\text{L}} k_2 X_{\text{MEA}}}{(k_L)^2} \quad (19)$$

$$E_1 = \frac{\sqrt{Ha}}{\tanh(\sqrt{Ha})} \quad (20)$$

由于 CO₂ 与 MEA 水溶液发生反应, $D_{\text{CO}_2,\text{L}}$ 不能直接测定, 而是通过对比 N₂O 在 MEA 水溶液中的分子扩散系数 $D_{\text{N}_2\text{O,L}}$ 而求得^[36]:

$$D_{\text{CO}_2,\text{L}} = D_{\text{N}_2\text{O,L}} (D_{\text{CO}_2} / D_{\text{N}_2\text{O}})_w \quad (21)$$

式中 $(D_{\text{CO}_2})_w$ 、 $(D_{\text{N}_2\text{O}})_w$ 分别为 CO₂、N₂O 在纯水水中的扩散系数, N₂O 在 MEA 水溶液中的分子扩散系数 $D_{\text{N}_2\text{O,L}}$ 可以根据 Ko 等^[37] 的关联式计算:

$$\begin{aligned} D_{\text{N}_2\text{O,L}} &= (5.07 + 0.865 X_{\text{MEA}} + 0.278 X_{\text{MEA}}^2) \\ &\times \exp \left(\frac{-2371 - 93.4 X_{\text{MEA}}}{T} \right) \times 10^{-6} \end{aligned} \quad (22)$$

MEA 分子在水溶液中分子扩散系数 $D_{\text{MEA,L}}$ 根据 Snikder 等^[38] 关联式计算:

$$D_{\text{MEA,L}} = \exp(-13.275 - 2198.3/T - 0.078142 X_{\text{MEA}}) \quad (23)$$

$$X_{i,\text{CO}_2} = H p_{y_{\text{CO}_2}} \quad (24)$$

在吸收过程中, MEA 的浓度随着反应的进行而减少, 因此 MEA 的传质源项可以用下式表示:

$$S_{\text{MEA}} = \frac{S_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \times M_{\text{MEA}} \times 2 \quad (25)$$

方程(15)中的传质系数定义为:

$$k_L = 2 \sqrt{(D_L + D_{e,L}) / \pi t} \quad (26)$$

$$k_G = 2 \sqrt{(D_G + D_{e,G}) / \pi t} \quad (27)$$

其中, 接触时间 t 定义为:

$$t = L / u_x \quad (28)$$

定义有效扩散系数 D_e 为:

$$D_e = 1.25 v_e = 1.25 \times (v_i + v) \quad (29)$$

$$v_i = C_\mu \frac{\kappa^2}{\varepsilon} \quad (30)$$

4.3 边界条件和初始化条件

数值模拟的几何形状和边界条件如图 7 所示, 表 1 列出了具体的边界条件设置. 底板根据所选材质的

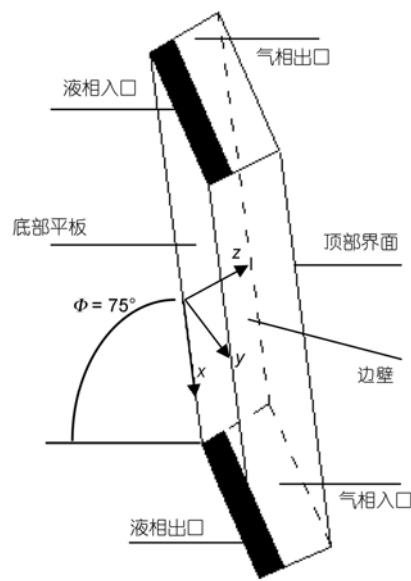


图7 模拟的几何结构和边界条件

不同, 在模型中设置的接触角不同: 光滑平板的接触角为 49.82° , 丝网平板的接触角是 1.446° .

在 $t = 0$ 时刻, 初始时, 假定计算域内不存在液相, 只存在静止的气相, 则有如下初始条件:

$$t = 0, \alpha_G = 1, \alpha_L = 0 \quad (31)$$

浓度初始条件: 假定计算初始, 整个计算域内气-液两相中质量分率与进口相同.

$$t = 0, w_q^k = w_{q,in}^k \quad q = L, G \quad (32)$$

4.4 网格划分

为了捕捉到接触角不同带来的降膜流动结构差异, 采用图 8 所示的网格划分策略. 吸收过程主要在液膜厚度方向, 即 z 方向上进行, 该方向上的浓度梯

度最大, 因此该方向上的网格疏密差异较大, 依网格疏密不同计算域分为液膜流动区和非液膜流动区. 液膜流动区为不锈钢板面上 2 mm 厚的区域, 其余区域为非液膜流动区. 具体网格划分的尺寸大小可以参见表 2.

4.5 数值求算方法

本文所述为三维结构的降膜流动吸收过程, 以 MEA 水溶液作为吸收剂吸收气相中的 CO₂. 气相湍动程度较高, 液相 Re 数在 500 以上, 因此该过程采用湍流模型模拟. 采用 FLUENT 软件包模拟液膜流动以及气液相间的吸收传质过程. 一般将时间步长设为 10^{-4} s. 动量方程和组分守恒方程的离散采用一阶迎风格式. 湍流项和浓度项的亚松弛因子一般设为 0.05, 在一些难于收敛的情况下可以适当降低. 多相流的计算基于 VOF 模型. 几何重构模型用以追踪自由表面. 动量源项以 UDF 的形式添加到相应的计算单元. 气液相间的传质吸收过程用自定义标量方程(UDS)表达. 模拟过程可以分为两步: 第一步, 不考虑传质仅计算流场; 第二步, 在流场稳定的情况下计算传质过程.

5 结果与讨论

5.1 接触角不同对液膜润湿性的影响

平板降膜流动的液膜很薄, 厚度一般在 0.5 mm 以内. 由于光照强度、成像等方面的原因, 直接观测实验时的降膜流动非常困难, 采用计算机进行数值模拟可以作为研究液膜流动行为的有效手段.

液膜从流入吸收接触器到流出接触器是一个非稳态的过程. 图 9 给出了利用上述模型模拟得到的不同平板上液体降膜流动图像, 其中, (a)为丝网平板上

表1 边界条件

	速度	体积分率	质量分率	κ	ε	θ
液相入口	$u_L = u_{L,in}$	$\alpha_L = 1, \alpha_G = 0$	$w_L = w_{L,in}$	$0.003u_{L,in}^2$	$0.09^{3/4} \kappa^{1.5}/de$	—
液相出口	$\partial u_i / \partial x = 0, i = x, y, z$	—	—	$\partial \kappa / \partial x = 0$	$\partial \varepsilon / \partial x = 0$	—
气相入口	$u_{G,x} = u_{G,in}$	$\alpha_L = 0, \alpha_G = 1$	$w_G = w_{G,in}$	$0.003u_{L,in}^2$	$0.09^{3/4} \kappa^{1.5}/de$	—
气相出口	$\partial u_i / \partial x = 0, i = x, y, z$	—	—	$\partial \kappa / \partial x = 0$	$\partial \varepsilon / \partial x = 0$	—
边壁	无滑移	—	—	—	—	相应角度
底部平板	无滑移	—	—	—	—	相应角度
顶部界面	无应力	—	—	—	—	90°
对称边界	$\partial u_i / \partial y = 0, i = x, y, z;$ $u_y = 0; \partial p / \partial y = 0$	—	—	$\partial \kappa / \partial y = 0$	$\partial \varepsilon / \partial y = 0$	—

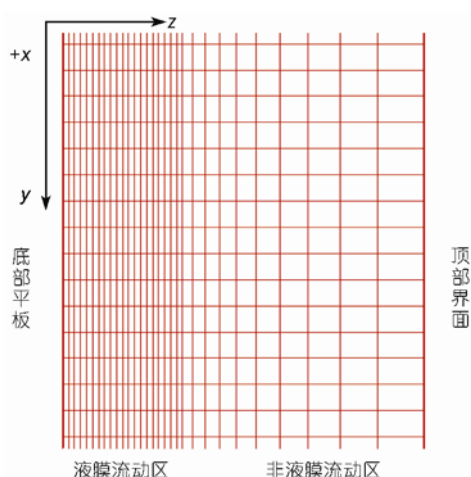
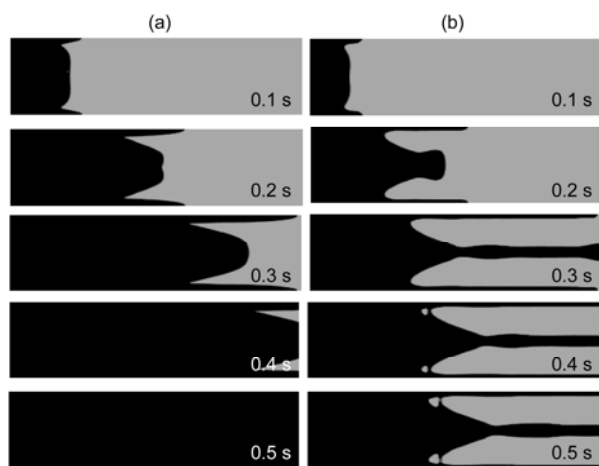


图 8 网格划分策略(+x 视图)

表 2 计算域网格质量

	网格形状	网格数目	不规则度, <0.1
液膜流动和气液相 界面区	四边形	108 000 (z 方向相邻节点 间隔 0.1 mm)	100%
外部区域	四边形	72 000 (z 方向相邻节点 间隔 0.4 mm)	100%

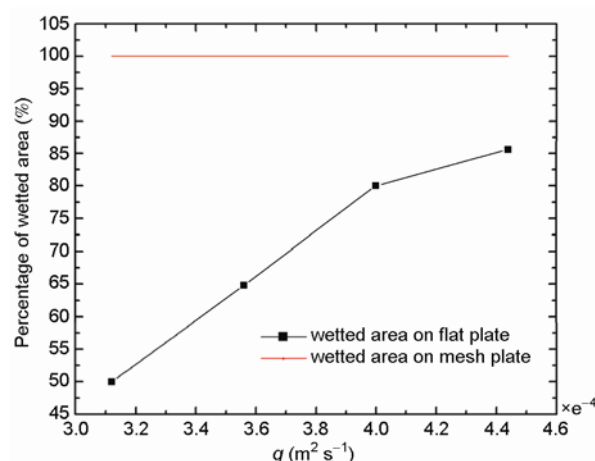
图 9 具有不同液固接触角平板上的液膜流动影像. $q = 3.56 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $Re_G = 633$. (a) 丝网平板; (b) 光滑平板

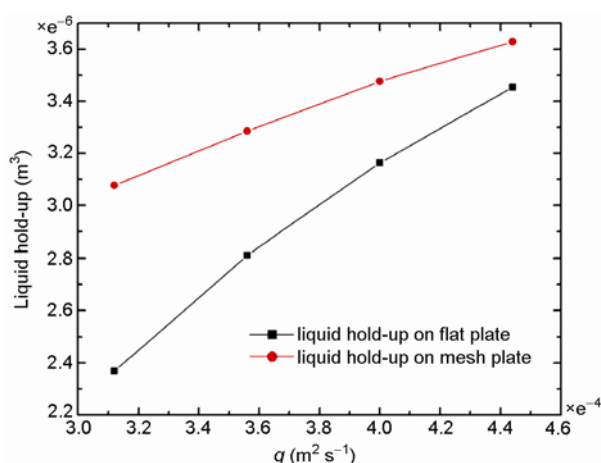
液膜在不同时刻的流动图像; (b) 为光滑平板上不同时刻的降膜流动图像, 图中, 深色部分代表液相完全覆盖, 浅色部分代表无液相覆盖. 从图中可以看出, 在相同气液相速度和吸收剂浓度 (15 wt% MEA) 条件下, 由于液固接触角的不同, 产生了不同的降膜流动方式. 在开始产生液膜的时刻 (0.1 s 时), 两种液膜的

流型基本类似, 前缘均呈现出如括号似的形状. 形成这种形状的原因主要是由于存在壁效应, 两边靠壁面处各有小股流体. 随着液膜的发展, 液膜前缘液体聚积形成凸起 (见 0.2 s 时刻图像), 在光滑平板上, 液体向中部集中, 有形成溪流趋势. 到 0.3 s 时, 液膜在中部汇聚形成溪流, 部分平板表面无液体流过, 若在实际填料塔内, 则表面有很大一部分填料的表面被浪费掉, 不能进行有效的气液传质, 而丝网平板上液膜呈抛物线形式向前推进; 到 0.4 s 时, 丝网平板上的液膜继续向下流动, 覆盖了大部分板面, 而光滑平板的流动结构与 0.3 s 时相比变化很小; 0.5 s 时, 丝网平板上液膜完全覆盖整个平板, 即平板所能提供的传质表面被完全利用; 而在光滑平板上仍然有大面积的平板未被润湿. 总之, 液膜在丝网平板上的润湿性较好, 在光滑平板上的润湿性较差, 说明降低接触角有助于改善液膜的润湿性能.

5.2 接触角对气液接触面积和持液量的影响

为进一步说明液固接触角对降膜流动结构的影响, 考察了多种液相流量下两种平板的润湿情况和持液量变化. 定义 q 为单位流道宽度上的液流体积流量. q 值不同板面上液膜的润湿情况差别很大 (图 10). 在所选流速范围内, 丝网平板始终保持完全润湿; 光滑平板上的润湿面积随液相流速的增加而增大: $q = 3.12 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, 润湿率为 50.2%; $q = 4.44 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, 润湿率为 85.6%. 随着 q 值的变化平板上的持液量也发生变化 (图 11): q 值从 $3.12 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 增加到 $4.44 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

图 10 平板表面液膜的润湿面积随 q 值的变化

图 11 平板表面的持液量随 q 值的变化

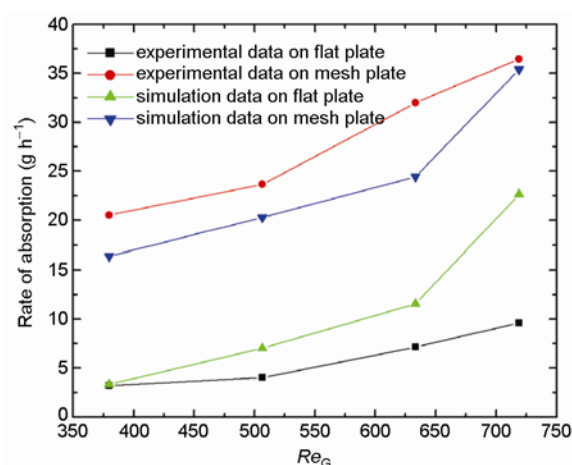
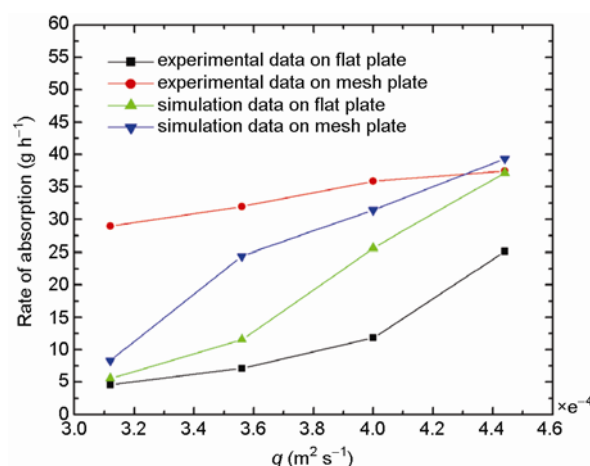
m^2/s , 丝网平板上的持液量由 3.08 提高到 3.63 mL; 光滑平板上的持液量由 2.37 提高到 3.45 mL. 在相同的 q 值下, 丝网平板上的持液量高于光滑平板上持液量, 随着 q 值的增加, 不同平板上的持液量有接近的趋势. 一般地, 接触角越小, 液膜在填料片表面的润湿性能越好. 与光滑平板相比, 丝网平板是一种能够有效提高固液表面润湿性的结构.

5.3 液膜润湿性对 CO₂ 吸收效率的影响

对两种材质的平板进行了 CO₂ 吸收实验, 发现丝网平板结构上的 CO₂ 吸收速率高于光滑平板(图 12, 13). 因此, 液膜在填料片表面润湿性能的变化会改变气液接触传质面积, 最终影响 CO₂ 吸收效率.

图 12 是实验和模拟得到的 CO₂ 吸收速率随气相 Re 数的变化规律. 在图 12 中, 气相 Re 数越大 CO₂ 吸收速率越高. 因为气液界面处的湍动程度的增强, 有利于 CO₂ 从气相到液相的传递. $Re_G = 380$ 时, CO₂ 在丝网平板上的吸收速率是光滑平板上的 4 倍, 在丝网平板上气液接触传质面积大, 液膜厚度小. 当气相 Re 数变化, 所提出的模型计算结果与实验值趋势一致. 模拟结果在部分实验点处存在偏差, 说明对于丝网平板和光滑平板上的液膜流动结构仍然需要进一步深入研究.

图 13 是 CO₂ 吸收速率随液相 q 值变化的结果. 在不同的 q 值下, 丝网平板上的 CO₂ 吸收速率始终高于光滑平板, 说明了丝网结构在 CO₂ 吸收领域应用的优越性. 随着液量的增加, 液膜在光滑平板上的润湿效果得到改善, 从而光滑平板上的 CO₂ 吸收速率

图 12 CO₂ 吸收速率随 Re_G 的变化. 温度 20 ± 0.5 °C, 15 wt% MEA, $q = 3.56 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 图 13 CO₂ 吸收速率随 q 值的变化. 温度 20 ± 0.5 °C, 15 wt% MEA, $Re_G = 633$

逐渐提高, 向丝网平板靠近. 模拟时部分实验点出现了奇异值, 可能是由于液膜过薄所引起的网格计算误差所致.

6 结论

本文通过实验和数值模拟的手段研究了两种不同材质平板表面上的液膜流动以及 CO₂ 吸收行为. 由于材质的不同, 平板表面上的液膜流动表现出不同的形式. 丝网平板上液固接触角小, 润湿性好, CO₂ 吸收速率高; 光滑平板上液固接触角大, 润湿性差, CO₂ 吸收速率低. 提出了描述平板表面 CO₂ 吸收过程的三维计算传递学模型, 利用该模型分析了

MEA 溶液吸收 CO_2 的降膜流动行为和气液传质行为. 在相同的气液相流量下, 液膜能够完全润湿丝网平板, 而在光滑平板上则存有一定的干板面积; 与光滑平板相比, 丝网平板具有更高的持液量; 随着气相和液相流量的提高, 平板上的 CO_2 吸收速率均有不同程度的增加, 计算结果与实验值趋势基本一致.

符号说明

a_e , 有效传质面积($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)
 A , 界面面积(m^2)
 C_G , 气相总摩尔浓度($\text{kmol m}^{-3} \text{kPa}^{-1}$)
 C_μ , 常数, 0.09
 D , 扩散系数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_e , 湍流有效扩散系数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 E , 化学反应增强因子
 f_{LG} , 曳力系数
 F_{LG} , 气液相间曳力(N m^{-3})
 F_{VOL} , VOF 模型下的表面张力源项(N m^{-3})
 F , 动量源项(N m^{-3})
 g , 重力加速度(m s^{-2})
 H , Henry 常数($\text{kmol m}^{-3} \text{kPa}^{-1}$)
 k , 湍动能(N m)
 k_2 , 二阶反应速率常数($\text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 k_G , 气相传质系数(m s^{-1})
 k_L , 液相传质系数(m s^{-1})
 K_G , 总传质系数($\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{kPa}^{-1}$)
 L , 特征长度(m)
 m , 界面切线
 M , 摩尔分子量(kg kmol^{-1})
 n , 界面法线
 p , 压力(Pa)
 q , 单位流道宽度上的液体流量($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 Re , 雷诺数

S_{CO_2} , CO_2 传质源项, $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
 S_{MEA} , MEA 反应源项($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
 t , 时间(s)
 T , 温度(K)
 u , 速度矢量(m s^{-1})
 ν , 动力黏度($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 ν_e , 有效黏度($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 ν_t , 湍流黏度($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 w , 质量分率
 x_i , 坐标轴(m)
 X , 摩尔浓度(kmol m^{-3})
 y , 坐标轴(m)
 y_{CO_2} , CO_2 摩尔分率
 希腊字母
 α , 体积分率
 δ , 液膜厚度(m)
 ε , 湍动能耗散率(N s^{-1})
 ζ , 润湿面积校正系数
 θ , 接触角($^\circ$)
 κ , 界面曲率
 μ , 黏度($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 μ_t , 湍流黏度($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 ρ , 密度(kg m^{-3})
 σ , 液相表面张力(n m^{-1})
 ϕ , 接触器倾斜角($^\circ$)
 上标
 i , CO_2 或 MEA
 下标
 G , 气相
 L , 液相
 in , 入口
 out , 出口
 q , 气相或液相
 w , 纯水

致谢 本工作得到国家高技术研究发展计划(2008AA062301)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Majeed SJ, Gary R, Dag E, Colin R. Carbon dioxide absorption and desorption in aqueous monoethanolamine solutions in a rotating packed bed. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 2823–2833

- 2 Zheng C, Adisorn A, Amorn VV. Simultaneous capture of mercury and CO₂ in amine-based CO₂ absorption process. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 12576–12586
- 3 Akanksha, Pant KK, Srivastava VK. Carbon dioxide absorption into monoethanolamine in a continuous film contactor. *Chem Eng J*, 2007, 133: 229–237
- 4 郑础, 董立户, 陈健, 高光华, 费维扬. CO₂ 捕集的吸收溶解度计算和过程模拟. *化工学报*, 2010, 61: 1740–1746
- 5 Delgado JA, Uguina MA, Sotelo JL, Agueda VI, Sanz A. Simulation of CO₂ absorption into aqueous DEA using a hollow fiber membrane contactor: Evaluation of contactor performance. *Chem Eng J*, 2009, 152: 396–405
- 6 Zhang X, Wang J, Zhang CF, Yang YH, Xu JJ. Absorption rate into a MDEA aqueous solution blended with piperazine under a high CO₂ partial pressure. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 118–122
- 7 Jostein G, Michael LM, Erling HS, Georgios MK. Modeling of CO₂ absorber using an AMP solution. *AIChE J*, 2006, 52: 3443–3451
- 8 Edward BR, Sami SA, Orville CS. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of diethanolamine and methyldiethanolamine. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 4346–4356
- 9 Adisorn A, Amornvadee V. Characterization and comparison of the CO₂ absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 2228–2237
- 10 Mandal BP, Guha M, Biswas AK, Bandyopadhyay SS. Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions. *Chem Eng Sci*, 1985, 40: 6217–6224
- 11 James TY, Henry WP. Study of CO₂ absorption and desorption in a packed column. *Energy & Fuels*, 2001, 15: 274–278
- 12 Lin CC, Liu WT, Tan CS. Removal of carbon dioxide by absorption in a rotating packed bed. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 2381–2386
- 13 Luo SJ, Fei WY, Song XY, Li HZ. Effect of channel opening angle on the performance of structured packings. *Chem Eng J*, 2008, 144: 227–234
- 14 Luo SJ, Li HZ, Fei WY, Wang YD. Liquid film characteristics on surface of structured packing. *Chin J Chem Eng*, 2009, 17: 47–52
- 15 Aroonwilas A, Chakma A, Tontiwachwuthikul P, Veawab A. Mathematical modelling of mass-transfer and hydrodynamics in CO₂ absorbers packed with structured packings. *Chem Eng Sci*, 2003, 58: 4037–4053
- 16 David de M, Ahmed A, Paitoon T. Modelling the performance of a CO₂ absorber containing structured packing. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2594–2600
- 17 Aboudheir A, Tontiwachwuthikul P, Wilson M, Idem R. Applications of new absorption kinetics and vapor/liquid equilibrium models to simulation of a pilot plant for carbon dioxide absorption into high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions. *Sep Purif Technol*, 2005, submitted
- 18 Henriques BM, von Stockar U, Bangerter AM, Bomio P, Laso M. Effective mass transfer area in a pilot plant column equipped with structured packings and with ceramic rings. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33: 647–656
- 19 Liu GB, Yu KT, Yuan XG, Liu CJ. A numerical method for predicting the performance of a randomly packed distillation column. *Int J Heat Mass Trans*, 2009, 52: 5330–5338
- 20 Szulczewska B, Zbicinski I, Gorak I. Liquid flow on structured packing: CFD simulation and experimental study. *Chem Eng Technol*, 2003, 26: 580–584
- 21 Gu F, Liu CJ, Yuan XG, Yu KT. CFD simulation of liquid film flow on inclined plates. *Chem Eng Technol*, 2004, 27: 1099–1104
- 22 Gu F, Liu CJ, Yu LM, Zhou CF, Yuan XG, Yu GC. The CFD simulation of mass transfer process in falling film with countercurrent two-phase flow. *J Chem Eng Chinese Univ*, 2005, 19: 438–444
- 23 Raynal L, Boyer C, Ballaguet P. Liquid holdup and pressure drop determination in structured packing with CFD simulations. *Can J Chem Eng*, 2004, 82: 871–879
- 24 Raynal L, Royon-Lebeaud A. A multi-scale approach for CFD calculations of gas-liquid flow within large size column equipped with structured packing. 8th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering, New Delhi, December, 2007
- 25 Valluri P. Ph.D. Multiphase fluid dynamics in structured packings. Dissertation for the Doctoral Degree. London: Imperial College, 2004
- 26 Valluri P, Matar OK, Hewitt GF, Mendes MA. Thin film flow over structured packings at moderate Reynolds numbers. *Chem Eng Sci*, 2005, 60: 1965–1975
- 27 Hoffmann A, Ausner I, Repke JU, Wozny G. Fluid dynamics in multiphase distillation processes in packed towers. *Comput Chem Eng*, 2005, 29: 1433–1437
- 28 Hoffmann A, Ausner I, Repke JU, Wozny G. Detailed investigation of multiphase (gas-liquid and gas-liquid-liquid) flow behaviour on inclined plates. *Chem Eng Res Des*, 2006, 84: 147–154
- 29 Yuan YH, Han MH, Cheng Y, Wang DZ, Jin Y. Experimental and CFD analysis of two-phase cross/countercurrent flow in the packed

- column with a novel internal. *Chem Eng Sci*, 2005, 60: 6210–6216
- 30 Ataki A, Bart HJ. Experimental and CFD simulation study for the wetting of a structured packing element with liquids. *Chem Eng Technol*, 2006, 29: 336–347
- 31 Xu ZF, Khoo BC, Wijesundera NE. Mass transfer across the falling film: Simulations and experiments. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 2559–2575
- 32 Chen JB, Liu CJ, Yuan XG. CFD simulation of flow and mass transfer in structured packing distillation columns. *Chin J Chem Eng*, 2009, 17: 381–388
- 33 Haeri S, Hashemabadi SH. Three dimensional CFD simulation and experimental study of power law fluid spreading on inclined plates. *Heat Mass Transf*, 2008, 35: 1041–1047
- 34 Rio E, Daerr A, Limat L. Probing with a laser sheet the contact angle distribution along a contact line. *J Colloid Interf Sci*, 2004, 269: 164–170
- 35 Wellek RM, Brunson RJ, Law FH. Enhancement factors for gas-absorption with 2nd-order irreversible chemical-reaction. *Can J Chem Eng*, 1978, 56: 181–186
- 36 Versteeg GF, Vanswaaij PM. On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions.1. Primary and secondary-amines. *Chem Eng Sci*, 1988, 43: 573–585
- 37 Ko JJ, Tsai TC, Lin CY, Wang HM, Li MH. Diffusivity of nitrous oxide in aqueous alkanolamine solutions. *J Chem Eng Data*, 2001, 46: 160–165
- 38 Snikder ED, Teriele JM, Versteeg GF, van Swaaij PM. Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions. *J Chem Eng Data*, 1993, 38: 475–480

Wettability of two type plates and its influence on carbon dioxide absorption process

ZHU Ming, LIU ChunJiang^{*}, YUAN XiGang

State Key Laboratory of Chemical Engineering; Tianjin University, Tianjin 300072, China

^{*}Corresponding author (email: cjliu@tju.edu.cn)

Abstract: In order to improve the mass transfer efficiency of CO₂ absorption process, the influence of wettability of structured packing on detailed flow and mass transfer behavior is investigated. A gas-liquid contactor is designed to compare CO₂ absorption performance on two types of plates with different contact angle. 15 wt% MEA solution and gas mixture with the proportion of CO₂ to air 1:3 are used in the absorption experiment. The experimental results show that the wettability of falling liquid film on inclined plate is of great importance in determining mass transfer efficiency. Better wettability will lead to higher mass transfer efficiency. To analyze the detailed flow and mass transfer behavior, three dimensional Computational Fluid Dynamics (CFD) model based on Volume of Fluid (VOF) method is proposed and simulations corresponding to the experiments are conducted. Simulation result also reveals that different contact angle will lead to different wettability condition which leads to different velocity distribution and finally different CO₂ absorption performance. From the detailed results obtained from simulation, the reasons why different contact angle will lead to different CO₂ absorption performance are concluded.

Keywords: carbon dioxide absorption, interface wettability, turbulent flow, falling liquid film