

超重力技术及应用

—— 新一代反应与分离技术

陈建峰 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

超重力技术及应用

——新一代反应与分离技术

陈建峰 主编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

超重力技术及应用——新一代反应与分离技术/陈建峰主
编. —北京: 化学工业出版社, 2002.7
ISBN 7-5025-3842-9

I. 超… II. 陈… III. 化学反应工程 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 033537 号

超重力技术及应用

——新一代反应与分离技术

陈建峰 主编

责任编辑: 白艳云

责任校对: 李 丽 吴桂萍

封面设计: 张竞文

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 8 字数 206 千字
2002 年 7 月第 1 版 2002 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3842-9/TQ·1541

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

在人类进入 21 世纪之际，科学技术的发展对社会经济发展、生存环境改善及人类健康保障等都将做出更大的贡献，对传统工业的改造升级和新兴产业群的形成起着至关重要的作用。“三传一反”化学工程科学原理广泛适用于化工、能源、环保、制药、纳米材料制备等工业过程，限于地球重力场规律的作用，传统的“三传一反”装备常显庞大，随着空间技术的发展，使人们可以突破地球重力场的限制，创造出更多的新技术，造福人类，超重力技术正是在这种背景下诞生的，经过 20 多年的研究，它已发展成为强化传递和反应过程的一项突破性高新技术。工业实践表明：利用超重力技术，可以将传统的高 30 米直径 4 米的分离反应塔设备缩小变为高 3 米直径 3 米的超重力机，生产效率大为提高，呈现出重要的科学研究价值和广阔的工业化应用前景。

本书作者及其所在单位北京化工大学教育部超重力工程研究中心，自 20 世纪 80 年代末将超重力技术引入我国以来，围绕这一科学技术，进行了大量卓有成效的工作，取得了多项具有国际领先或先进水平的研究成果，国际首创了超重力法合成纳米材料技术，多项技术实现了产业化应用，荣获了省部级科技发明和科技进步奖。《超重力技术及应用》一书凝聚了他们多年的研究心血，全面总结了他们十余年来的科学技术研究思想和研究成果。作为国内外第一本介绍超重力技术的专著，本书概述了超重力技术的发展历史，系统、深入地介绍了超重力技术的科学技术基础和应用工作原理、超重力装备的设计技术，以及超重力技术在纳米材料制备、水处理、环境保护、生物化工、化工反应分离等领域中的应用实例和发展前景。

本书内容丰富，素材翔实，层次分明，特色鲜明。不仅有详尽

的理论分析，而且还列举了许多成功的工业应用实例，并将理论分析与实际应用紧密结合，具有很强的实践性和工业应用指导价值。可作为从事相关高新技术领域工作的高年级大学生、研究生和科技工作者的参考书。

我相信本书的出版，为人们了解和利用超重力技术提供了很好的工具，对超重力技术在纳米材料、化工、石油化工、环保、医药、能源等领域的推广应用，将起到积极的促进作用。

中国科学院院士
天津大学教授



2002 年 6 月

目 录

第 1 章 导论	1
1.1 超重力技术的基本概念	1
1.2 超重力技术的发展历史	3
1.3 超重力技术的研究和应用范畴	6
1.4 超重力技术的发展前景和趋势	9
参考文献	11
第 2 章 超重力旋转床的设计及计算	13
2.1 超重力旋转床的总体设计思路	13
2.2 超重力旋转床的结构设计与计算	15
2.2.1 主要部件的几何尺寸的确定	15
2.2.2 功率计算及电机的选择	18
2.2.3 转鼓的结构设计及强度计算	24
参考文献	31
第 3 章 超重力环境下的流体力学与传递过程	32
3.1 旋转填充床内流体流动现象及描述	32
3.1.1 液体在填料中的流动形态	32
3.1.2 液体在填料中的不均匀分布	33
3.2 旋转填充床内流体力学特性	34
3.2.1 液体流动模型	34
3.2.2 液膜厚度	35
3.2.3 液滴直径	36
3.2.4 液体在填料中的平均径向速度	38
3.2.5 持液量	38
3.2.6 液膜在填料丝网上流动的 Re 计算	39
3.2.7 液泛	39
3.2.8 气相压降	39

3.3 旋转填充床内气液传递过程与传质模型	41
3.3.1 液相控制传质过程	41
3.3.2 气相控制传质过程	42
3.3.3 气液两相控制传质过程	42
3.3.4 平均体积传质系数实验值的计算	43
3.3.5 传质系数的理论模型	44
3.4 旋转填充床内流体停留时间实验测定	47
3.4.1 实验结果数据处理	48
3.4.2 液量与液体平均停留时间	49
3.4.3 气量与液体平均停留时间	49
3.4.4 转速与液体平均停留时间	50
3.4.5 方差	51
3.4.6 持液量	52
3.5 旋转填充床内的微观混合特性	53
3.5.1 微观混合的概述	53
3.5.2 微观混合模型简介	54
3.5.3 旋转填充床的微观混合模型	56
3.5.4 微观混合特性的实验研究	59
3.6 液体初始分散状态对逆流旋转床气相压降和传质的影响	61
3.6.1 液体分布器形式	62
3.6.2 液体初始分散状态对逆流旋转填充床压降的影响	62
3.6.3 液体初始分散状态对逆流旋转填充床传质的影响	63
3.6.4 液体的初始分散对传质影响的经验关联	64
3.7 填料内支撑对逆流旋转床传质过程的影响	65
3.7.1 填料内支撑对液膜控制传质过程的影响	65
3.7.2 填料内支撑对气膜控制传质过程的影响	69
3.8 错流旋转填充床的传质特性	74
3.8.1 体积传质系数实验值的计算模型	75
3.8.2 体积传质系数的理论计算模型	81
3.8.3 理论计算与试验结果的对比	81
参考文献	84

4.1 纳米材料的基本概念及应用	86
4.1.1 在材料领域的应用	88
4.1.2 在化工产品中的应用	90
4.1.3 在日用化工领域的应用	91
4.2 纳米材料的制备方法	92
4.2.1 纳米粉体材料固相法制备	92
4.2.2 纳米粉体材料液相法制备	95
4.2.3 纳米粉体的气相法制备	99
4.2.4 其他合成方法	100
4.3 纳米材料工业性制备技术要素	101
4.3.1 纳米粉体材料工业性制备过程的特殊性	101
4.3.2 纳米粉体制备的工程分析	102
4.4 超重力制备纳米材料的基本原理	104
4.4.1 液相法纳米粒子形成过程分析	104
4.4.2 超重力法制备纳米粉体材料基本原理	106
4.5 超重力法制备纳米材料技术及应用	107
4.5.1 气液固相超重力法制备技术及应用实例	107
4.5.2 气液相超重力法制备技术及应用实例	118
4.5.3 液液相超重力法制备技术及应用实例	131
4.5.4 超重力法制备纳米材料的发展前景	133
4.6 超重力法生产纳米碳酸钙及其应用	134
4.6.1 超重力法制备纳米碳酸钙工业生产过程	134
4.6.2 纳米碳酸钙的应用及其纳米复合材料	136
参考文献	141
第5章 超重力水脱氧技术	144
5.1 水脱氧技术概论及应用	144
5.2 超重力水脱氧技术原理	147
5.3 超重力油田注水脱氧技术及工业化应用	148
5.3.1 操作参数对出口水中氧含量的影响	151
5.3.2 气体通过超重力机的压降	152
5.3.3 超重力机的功率消耗	153
5.3.4 出口气体中的水分	153

5.3.5	出口水中天然气含量	153
5.3.6	出口气体中氧含量	154
5.4	超重力锅炉水脱氧技术	155
	参考文献	159
第 6 章	超重力技术在环境工业中的应用	160
6.1	超重力技术在废水处理中的应用	160
6.1.1	超重力技术在尿素水解工艺中的应用	160
6.1.2	超重力技术在碳氨废水处理中的应用	161
6.2	超重力技术在废气治理中的应用	162
6.2.1	超重力脱硫技术	162
6.2.2	超重力除尘技术	179
6.2.3	超重力法分离 NH_3/CO_2 工艺及技术	191
	参考文献	196
第 7 章	超重力技术在生物化工中的应用	198
7.1	生物化工简介	198
7.1.1	生物化工发展简况	198
7.1.2	现代生物技术与发酵工程	199
7.2	生物耗氧发酵过程	201
7.2.1	细胞对供氧的需求	201
7.2.2	发酵过程中的氧传递	205
7.3	超重力生物发酵反应器	206
7.3.1	传统生化反应器	207
7.3.2	旋转床传质特性	209
7.3.3	内循环超重力生化反应器	210
7.3.4	内循环超重力生化反应器结构	210
7.3.5	内循环超重力生化反应器传质性能	211
7.4	超重力生物发酵技术	219
7.4.1	超氧化物歧化酶 (SOD) 发酵	219
7.4.2	透明质酸发酵	224
	参考文献	229
第 8 章	超重力技术在其他领域中的应用及展望	231
8.1	聚合物挥发性组分的脱除	231

8.2 气体分离	232
8.3 精馏分离	233
8.4 催化反应	234
8.5 反应分离耦合过程	235
8.6 聚合反应过程	236
参考文献	237

第 1 章 导 论

1.1 超重力技术的基本概念

自 20 世纪 60 年代以来,空间技术的迅速发展给人类提供了开发利用空间环境的需要和条件。在地面上自然界的很多规律都受到地球重力场的作用和限制。作为两种极端的物理条件——微重力环境和超重力环境,为物理学、生物学、流体力学、化学、化学工程学、材料科学、生命科学等学科的研究开辟了新的天地,为科学的发展注入了新的活力,同时也孕育了新学科和新技术的诞生,使人们可以突破地球重力场的限制,创造出更多的新技术,造福人类。随着空间技术的发展,微重力科学与技术已成为人们科学研究的热点,超重力科学与技术亦引起了人们的广泛关注,并已在工业中得到了应用。

所谓超重力指的是在比地球重力加速度 (9.8 m/s^2) 大得多的环境下,物质所受到的力(包括引力或排斥力)。研究超重力环境下的物理和化学变化过程的科学称为超重力科学。利用超重力科学原理而创制的应用技术称为超重力技术。超重力科学技术正是在这种环境下产生的,它作为一种高新科技,在工业上有重大的应用前景。在超重力环境下,不同大小分子间的分子扩散和相间传质过程均比常规重力场下的要快得多,气-液、液-液、液-固两相在比地球重力场大数百倍至千倍的超重力环境下的多孔介质或孔道中产生流动接触,巨大的剪切力将液体撕裂成微米至纳米级的液膜、液丝和液滴,产生巨大的和快速更新的相界面,使相间传质速率比传统的塔器中的提高 1~3 个数量级,微观混合和传质过程得到极大强化。同时,在超重力条件下,不仅是整个反应过程的加快,气体的线速度也得到大幅度提高,这使单位设备体积的生产效率得到 1~2 个

数量级的提高。在地球上，实现超重力环境的简便方法是通过旋转产生离心力而实现的。我们将这样特殊设计的旋转设备称为超重力装备，简称为超重力机。利用超重力环境下高度强化的传质过程和微观混合过程特性，我们可以将往往高达几十米的巨大的化工塔设备用高不及两米的超重力机进行替代。因此，超重力工程技术被认为是强化传递和多相反应过程的一项突破性技术，被誉为跨世纪的技术，超重力机也被誉为“化学工业的晶体管”。

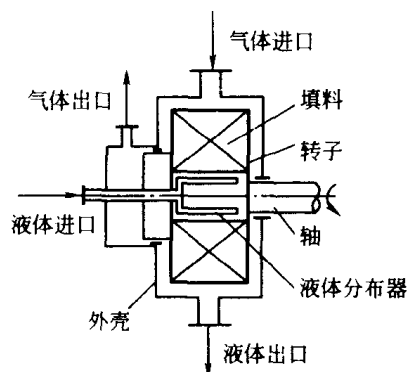


图 1-1 逆流旋转填充床结构示意图

图 1-1 所示。它主要由转子、液体分布器和外壳组成。机器的核心部分为转子，其主要作用是固定和带动填料旋转，实现良好的气液接触和微观混合。

气相经气体进口管由切向引入超重力机外腔，在气体压力的作用下由转子外缘处进入填料。液体由液体进口管引入转子内腔，经喷头淋洒在转子内缘上。进入转子的液体受到转子内填料的作用，周向速度增加，所产生的离心力将其推向转子外缘。在此过程中，液体被填料分散、破碎形成极大的、不断更新的表面，曲折的流道更加剧了表面的更新。液体在高分散、高湍动、强混合以及界面急速更新的情况下与气体以极大的相对速度在弯曲孔道中逆向接触，极大地强化了传质过程。而后，液体被转子甩到外壳汇集后经液体出口管离开超重力机。气体自转子中心离开转子，由气体出口管引出，完成整个传质或反应过程。

超重力机又称为旋转填充床，英文名为 Rotating Packed Bed (RPB)，或 HIGEE (High “g” 中 High 和 “g” 的发音)。超重力机这一名称，是 Hige 一词的意译，是超重力旋转床的简称，用于传递和反应过程。

当超重力机用于气液多相过程时，其气相为连续相的气液逆流接触的超重力机的基本结构如

旋转填充床所处理的介质是多种多样的, 根据不同需要可以是气液或液液两相, 又可以是气液固三相 (如用水除尘, 多项反应和发酵等); 气液可以并流或逆流, 也可以是错流; 有的以气相作为连续相, 有的则以液相作为连续相。无论怎样变化, 超重力机总是以气液、液液两相或气液固三相在模拟的超重力环境中, 多孔填料或孔道内, 进行质量传递、混合与反应为其主要特征的。

虽然超重力技术的实质是通过离心力场的作用而达到模拟超重力环境的目的, 但该技术与传统的利用离心力进行复相分离或密度差分离有着质的区别。它的核心在于对传递过程和微观混合过程的极大强化, 因而它应用于需要对相间传递过程进行强化的多相过程, 和需要相内或拟均相内微观混合强化的混合与反应过程。过程强化是一个具有高度革新内涵的概念, 它的目的是把整个工厂的物理尺度缩小, 以达到在投资、能耗、环境、安全等全方位的效益。

概括地说, 超重力机具有如下特点: 极大地缩小了设备尺寸与重量; 极大地强化了传递过程; 物料在设备内的停留时间极短 (100 ms~1 s); 易于操作, 易于停开车, 维护与检修方便; 可垂直、水平或任意方向安装, 不怕颠簸, 可安装于运动物体; 快速而均匀的微观混合等等。基于以上特点, 超重力技术可应用于以下特殊过程: 热敏性物料的处理 (利用停留时间短); 昂贵物料或有毒物料的处理 (利用机内残留量少); 选择性吸收分离; 高质量纳米材料的生产 (利用快速而均匀的微观混合特性); 聚合物脱除单体等等, 因此, 具有广阔的工业应用前景。

1.2 超重力技术的发展历史

1976 年, 美国太空署 (NASA) 征求微重力场实验项目, 英国帝国化学公司 (ICI) 新学科组的 Colin Ramshow 教授等人做了微重力场对化工分离单元操作——蒸馏、吸收等影响效应的研究^[1]。他们发现微重力场使控制多相流体动力学行为的浮力因子 $\Delta\rho g$ 接近于零, 使相间的相对运动速度降低, 非但对传质没有任何好处, 反而极大地削弱了传质过程。更严重的是, 在几乎没有重力的情况

下,液体的表面张力将起主导作用;液体凝聚在一起,组分基本上得不到分离。与此相反,超重力不仅使液体的表面张力变得微不足道,而且液体在巨大剪切力的作用下被拉伸成膜成丝成滴,产生出巨大的相间接触面积,更因此极大地提高了传质速率,也提高了气液逆流操作的泛点气速,这一切都对分离与操作有利。

沿着这一思路,ICI着手进行这方面的研究,设计出可产生200~1 000 g超重力环境的旋转填充床。大约两年以后,第一套示范装置开始运转。1979年6月27日,公开了在超重力机方面的第一个专利^[2]。在后来的几年里,又陆续公开了一些专利^[3~8],从而形成了现代超重力机的基本结构和操作方式。

ICI公司1983年报道了工业规模的超重力机平行于传统板式塔进行乙醇与异丙醇分离和苯与环己烷分离,成功运转数千小时的情况,肯定了这一新技术的工程与工艺可行性^[9]。它的传质单元高度仅为1~3 cm,较传统填料塔的1~2 m下降了两个数量级。它极大地降低了投资和能耗,显示出十分重大的经济价值和广阔的应用前景。

在超重力机的开发过程中,ICI公司认为,超重力机技术的开发,如果能够由专门从事塔板与填料的生产与销售的公司来进行,可能更为有利。基于这种考虑,1984年5月,ICI与美国Glitsch公司达成协议,ICI将HIGEE的全部专利与开发销售权转让给Glitsch公司^[10]。在此之后,Glitsch公司成立了HIGEE技术开发研究中心,并与Ohio州的Case Western Reserve大学、Austin的Texas州立大学和Missouri州的Washington大学以及专门从事气体处理的Fluor Daniel公司合作,在美国能源部的支持下,对多个体系进行了研究,并成功地将其应用于若干工业过程。

1985年第一套超重力机售出^[11]。该机用于脱除被污染的地下水中的有机挥发物。可将水中的苯、甲苯、二甲苯的含量由500~3 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 脱除到1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 左右。装置成功地运转了6年。在此过程中,研究工作也在进行。美国Tennessee州立大学的Singh, S.P.^[12]于1989年撰写了一篇博士论文,描述了位于Floreda Tyn-

dall Eglin 的空军基地用于同样目的的超重力机的情况。论文对该机的传质、液泛、功耗进行了研究。与此同时,美国的一些大公司如 Du Pont、Dow、Norton 等也都在自行进行这方面的研究。

由于 HIGEE (超重力) 技术可能带来的巨大经济效益和可能在特殊场合的应用,无论是 ICI、Glitsch 还是其他公司,都很少对这一技术进行实质性的技术报导,只是发表一些应用性的研究成果与商业性报道。目前所能见到的专业技术性的文章都是出自一些大学。

在国内,1984 年,汪家鼎院士在第二届高校化学工程会议上曾经作过关于超重力技术及其应用前景的报告;1989 年浙江大学陈文炳^[13]等曾经发表过常规填料超重力机内的传质实验的结果;天津大学朱慧铭^[14]于 1991 年,南京化工学院沈浩^[15]于 1992 年也都有关于超重力分离过程研究的硕士论文发表。

1988 年,北京化工大学与美国 Case Western Reserve 大学合作,由 Glitsch 公司提供超重力机主机,在北京化工大学建立了一套实验装置,开始进行超重力技术的基础研究以及用于油田注水脱氧、酵母发酵等应用技术研究。

自 1989 年起,国内超重力技术的研究,连续得到国家有关部门的重点支持,被列为国家“八五”、“九五”、“十五”计划的重点科技研究项目。1990 年在北京化工大学建立我国第一个超重力工程技术研究中心,2001 年升级成立教育部超重力工程研究中心,开展了一系列的创新性研究工作。10 多年来,该中心在超重力技术的基础和应用研究方面取得了具有国际领先或国际先进水平的研究成果,1998 年在国际上首先将超重力水脱氧技术实现商业化应用,将海水处理能力为 250 t/h 的超重力机安装于山东胜利埕岛二号平台上,投入了工业化运用;1999 年美国 DOW 化学公司在北京化工大学的技术合作下,成功地将超重力技术应用于氯碱工业中的气液反应分离过程,将四台直径 6 m,高 30 m 的钛材塔用四台直径 3 m,高 3 m 的钛材超重力机进行了成功替代,节省投资 70% 以上,操作费用节省 30%,同时提高了反应选择性和分离效果,

经济效益显著；之后，北京化工大学又于 2000 年和 2001 年相继在广东恩平、山西芮城建成了世界上首条年产 3 000 t 和万吨级超重力法合成纳米碳酸钙工业生产线。随着超重力技术在纳米材料制备、反应分离、油田注水脱氧等工业过程中的成功应用，超重力技术的应用范围得到极大拓展。至此，我国对于超重力技术的开发与工业化应用研究已进入了一个新的阶段，在某些领域走在了世界前列。

1.3 超重力技术的研究和应用范畴

由于超重力技术显而易见的优点，自 20 世纪 70 年代末第一台超重力机出现以来，世界上许多大化学公司都竞相对该技术进行开发研究，并进行了一定的中试或工业性运行，中国和美国在纳米材料制备和分离过程等已有商业性应用的报道。同时，欧美一些大学也在大公司的支持下从事超重力旋转床等方面的基础研究工作。这些工作概括如下。

(1) 地下水中有有机挥发物的脱除。位于美国 Michigan 州 Traverse 城的美国海岸警卫队购置了一套超重力装置，1985 年 9 月开始运转，用空气对地下水中的苯类有机物进行脱除^[16]。污染物含量由 500~3 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 降至 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 左右。装置正常运转 6 年，直到全部被污染的地下水处理完毕。

(2) H_2S 的选择性吸收。美国 Fluor Daniel 公司于 1987 年在位于 New Mexico 州 Farmington 的 EL Paso 天然气公司的 San Juan 河工厂建立了一套利用二乙醇胺对含有 H_2S 和 CO_2 的天然气进行选择性吸收 H_2S 的超重力装置^[17]。该装置的经济技术指标都明显高于传统的处理方法。这项工作得到了美国能源部的支持，一直在继续进行和完善。

(3) 同年 7 月 Glitsch 公司在 Louisiana 州的 Chevron' Jaudge Digby 工厂进行了两次实验^[18,19]，一个是在不含 H_2S 的气体中利用二乙醇胺脱除 CO_2 ；另一个是利用三甘醇进行天然气干燥。这两项实验都非常成功。

(4) 1984 年以前 ICI 公司曾经在如下体系中进行过超重力技

术应用的实验 (表 1-1)^[20]。在这中间甲醇/乙醇精馏是在小型超重力机中进行的。所用转子内径 86 mm, 外径 220 mm, 轴向厚度 12 mm。所产生的超重力范围最高达到 1 000 g。其余实验是在工业规模上进行的。所有实验据称都非常成功。

表 1-1 ICI 公司进行的超重力技术应用研究

序号	过程与体系	说 明
1	水吸收氨	气膜控制吸收
2	水吸收氧和氧自水中解吸	液膜控制
3	水吸收二氧化硫	气膜控制吸收
4	碳酸盐溶液吸收二氧化硫	在水中加入 CMC, 粘度提高到 30 mPa·s
5	水吸收二氧化硫	在水中加入 CMC, 粘度提高到 30 mPa·s
6	用乙胺和助催化的丙胺吸收二氧化碳	在常压下进行, 在吸收二氧化碳时液相化学反应速率对过程速率有重要影响
7	用乙胺和丙胺吸收硫化氢	
8	用乙胺和丙胺吸收二氧化碳和硫化氢	
9	用乙二醇吸收空气中的水	常压
10	从润滑油和密封油中解吸轻烃	常温常压, 用氮气吹出
11	甲醇/乙醇精馏	常压, 全回流
12	乙醇/异丙醇分离	$(1.0 \sim 1.5) \times 10^5$ Pa
13	甲苯/环己烷分离	1.5×10^5 Pa
14	用 MEA 从烟道气中吸收二氧化碳	常压

(5) 英国 Newcastle 大学的 Colin Ramshaw 教授领导的小组, 多年来一直致力于海水脱氧的研究。他们将 166 t/h 海水中的氧脱除至 20 $\mu\text{g/kg}$ 的超重力机装置与传统塔器加以比较, 结果示于表 1-2 中^[21]。用于上述比较的超重力机内, 是以液相为连续相, 气体为分散相, 以鼓泡形式通过两级串联的填料层的。

(6) 美国 Case Western Reserve 大学的郝靖国^[22]在 N.C.Gardner 教授的指导下进行了利用超重力机对聚苯乙烯脱单体的研究。

聚苯乙烯熔融物的粘度高达 400 Pa·s。在 260 $^{\circ}\text{C}$ 和大约 1 333.22 Pa 的绝压下, 利用真空将其中的乙苯和苯乙烯单体脱除。处理之前, 聚合物熔融物中含乙苯 320 mg/kg, 苯乙烯单体