

# 微通道内乙醇胺降膜吸收 CO<sub>2</sub> 过程中 Marangoni 对流的影响

郭佳, 朱云菲, 沙勇\*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 利用流体体积分数 (VOF) 和水平集 (Level Set) 耦合的多相流数值模拟方法对微通道降膜反应器中乙醇胺 (MEA) 溶液反应吸收 CO<sub>2</sub> 的过程进行了研究。根据所建立的 MEA-CO<sub>2</sub> 体系的流动-反应-传质模型, 对微通道内降膜反应吸收过程中出现的 Marangoni 对流对传质的增强效果进行了定量分析, 数值模拟得到的 Marangoni 增强因子与文献实验结果具有较好的一致性。在工业烟道气的 CO<sub>2</sub> 浓度下, 通过对不同 MEA 溶液浓度下的 Marangoni 增强因子以及吸收率进行分析, 得到了利用 Marangoni 对流增强反应传质的最佳 MEA 浓度值, 可为进一步的工业应用提供参考。

**关键词:** 数值模拟; 微通道降膜反应器; Marangoni 对流; 乙醇胺-CO<sub>2</sub>

**中图分类号:** TQ 021.4

**文献标志码:** A

**文章编号:**

利用乙醇胺 (MEA) 溶液吸收 CO<sub>2</sub> 是目前应用最为广泛和成熟的 CO<sub>2</sub> 脱除方法, 其在吸收效率和吸收效果上具有明显优势<sup>[1]</sup>。微通道降膜反应器可用于各种气液反应的过程, 如化学吸收、磺化、氯化等<sup>[2]</sup>, 具有气液接触面积大、液相传质传热阻力小、界面更新速度快等优点。较之于传统的气液界面面积在 300~600 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 之间的降膜装置, 近来发展起来的微通道技术可使液膜厚度达到 10 μm, 界面面积超过 1.0×10<sup>4</sup> m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, 其对传质传热的增强作用非常明显<sup>[3]</sup>。利用微通道降膜反应器进行 MEA 溶液吸收 CO<sub>2</sub>, 能进一步提高 CO<sub>2</sub> 吸收效果, 减少能耗<sup>[4]</sup>, 因而有必要对微通道内 MEA 溶液降膜反应吸收 CO<sub>2</sub> 过程进行深入分析。

Marangoni 对流是相间传质传热过程中由于液相表面张力变化导致的一种界面湍动现象,

收稿日期: 2019-12-09

录用日期: 2020-02-08

基金项目: 国家自然科学基金(21978243)

\*通信作者: ysha@xmu.edu.cn

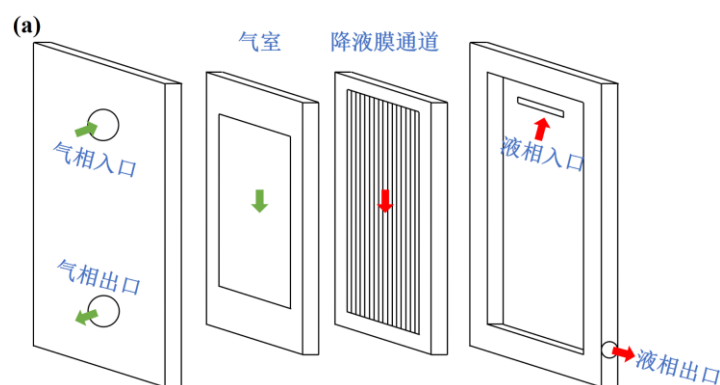
它能促进界面更新,对传质传热过程产生增强作用。在传统的湿壁塔、填料塔等降膜装置内,对于吸收、解吸等传质操作引发的 Marangoni 对流已有较多研究,这些研究均表明 Marangoni 对流对传质有显著的增强效果<sup>[5-6]</sup>。而在微通道内,虽然通道尺寸对 Marangoni 对流的发展存在限制,但实验证明 Marangoni 对流仍能对传质过程产生影响<sup>[7]</sup>, Sobieszuk 等<sup>[4]</sup>通过实验对微通道内的 MEA-CO<sub>2</sub> 反应吸收体系进行了研究,结果显示在微通道内 Marangoni 对流仍然存在,且在某些工况下 Marangoni 对流对传质的增强效果可达到 5~6 倍。由于实验研究仅能从宏观的传质系数数值上表征微通道内的反应传质过程,难以获得微通道内的流动细节以及浓度、温度分布等信息<sup>[8]</sup>,而数值模拟方法作为直接研究手段,可获取实验难以获取的传质信息,因此目前广泛应用于 Marangoni 对流传质的研究中<sup>[9-10]</sup>。

为了更好地应用微通道技术于 MEA 溶液吸收 CO<sub>2</sub> 过程,有必要深入了解 Marangoni 对流对此反应传质过程的影响,本文利用流体体积分数 (volume of fluid, VOF) 和水平集 (Level Set) 耦合的多相流数值模拟方法,对微通道降膜反应器 MEA 溶液吸收 CO<sub>2</sub> 反应传质过程进行了三维数值模拟研究,进而探讨了在工业烟道气的 CO<sub>2</sub> 浓度下,利用 Marangoni 对流增强吸收的适宜 MEA 浓度值。

## 1 数值模型

### 1.1 物理模型

本文的模拟对象为微通道降膜反应器的一个单通道,其结构尺寸如图 1 所示,同 Sobieszuk 等<sup>[4]</sup>实验中单个通道的尺寸一致,气液并流,入口均为速度入口,出口为压力出口,四周为无滑移壁面,液膜通道长宽高分别为 78, 0.6 和 0.3 mm,气室高度为 3.0 mm。文献中微通道降膜反应器的液膜通道宽度一般在 0.3~1.0 mm 之间,0.6 mm 是较为普遍的宽度值<sup>[8]</sup>。



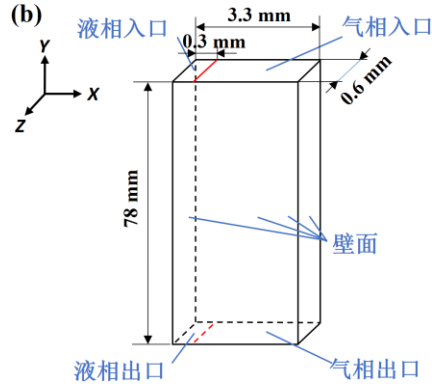


图 1 微通道降膜反应器的结构简图 (a) 和单通道物理模型 (b)

Fig.1 Schematic the falling film microreactor (a) and Single microchannel physical model (b)

在 Sobieszuk 等<sup>[4]</sup>的实验中发现在不考虑 Marangoni 对流时，根据关联式得到的化学吸收的增强因子值小于实验得到的增强因子值，表明了 Marangoni 对流在微通道内对传质过程有着不可忽视的增强效果，且在相对低的 CO<sub>2</sub> 入口浓度（摩尔分数 45%）下，Marangoni 对流的增强因子随着吸收液中 MEA 浓度的增大而增大。

## 1.2 控制方程

多相流模型采用 VOF 方法<sup>[11]</sup>和水平集 (Level Set) 方法<sup>[12]</sup>耦合的计算模型。VOF 方法通过求解 VOF 函数  $\alpha$  的输运方程来追踪不同相的体积分数，并通过分段线性界面计算 (PLIC) 方法<sup>[13]</sup>来表示界面。然而，由于 VOF 模型中的体积分数是一个不连续的函数，在计算表面张力时会产生一定的误差。这样的误差会在界面处产生虚假流动，对于数值模拟的准确度带来不利影响。因此，本文将 VOF 模型和 Level Set 模型耦合使用建立多相流模型。

VOF 函数和 Level Set 函数的输运方程如下：

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \alpha = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \varphi = 0. \quad (2)$$

其中， $t$  为时间，s； $\mathbf{u}$  为速度，m/s； $\alpha$  为 VOF 函数，定义为在单元格内目标流体的体积分数， $0 < \alpha < 1$  表示处在界面单元格内，而  $\alpha = 0$  或  $1$  表示在单相单元格内； $\varphi$  为 Level Set 函数，表示到界面的带正负号的距离， $\varphi = 0$  表示处于相界面， $\varphi > 0$  表示处在主相内， $\varphi < 0$  表示在次相内。单元格内目标流体的体积分数通过式 (1) 中的  $\alpha$  获得，界面法向通过式 (2) 中的  $\varphi$  计算得到。

在整个计算域内的 Navier-Stokes 方程和连续性方程如下：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \mathbf{u}) = S_q, \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mu [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] - \mathbf{F} + \rho \mathbf{g} \quad (4)$$

其中， $\alpha_q$  为第  $q$  相的体积分数； $S_q$  为第  $q$  相的质量源相， $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ； $\rho$  为密度， $\text{kg}/\text{m}^3$ ； $p$  为压力， $\text{Pa}$ ； $\mu$  为黏度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ； $\mathbf{F}$  表示流体单位体积内的表面张力， $\text{N}/\text{m}^3$ ； $\mathbf{g}$  为重力加速度， $9.81 \text{ m/s}^2$ 。

CSF 模型<sup>[14]</sup>将表面张力分成平行于相界面的力和垂直于相界面的力。垂直相界面的力  $\mathbf{F}_S^n$  通过下式计算：

$$\mathbf{F}_S^n = \sigma \kappa H_\phi \mathbf{n}. \quad (5)$$

其中， $\sigma$  是表面张力， $\text{N}/\text{m}$ ； $\kappa = \nabla \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|}$  为界面曲率， $\text{m}^{-1}$ ； $\mathbf{n} = \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|}$  为界面单位法向量； $H_\phi$  是 Heaviside 函数，其用来将单相和混合相的控制方程表示成一致的形式：

$$H_\phi = \begin{cases} 1, & (\phi > +a); \\ 0, & (\phi < -a); \\ 0.5 + \phi/(3a) + \sin 2\pi\phi/(3a)/(2\pi), & (|\phi| \leq a). \end{cases} \quad (6)$$

式中  $a$  为网格尺寸， $\text{m}$ 。

在不同区域， $\rho$  和  $\mu$  通过 Heaviside 函数来计算：

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_L(1-H) + \rho_V H, \\ \mu &= \mu_L(1-H) + \mu_V H. \end{aligned} \quad (7)$$

平行于界面的力  $\mathbf{F}_S^t$  为产生 Marangoni 对流的力，其使用式 (8) 来计算

$$\mathbf{F}_S^t = \nabla_s \sigma = \mathbf{n} \times (\nabla \sigma) \times \mathbf{n}. \quad (8)$$

式中  $\nabla_s$  为沿界面的梯度值。

由于 MEA 溶液吸收  $\text{CO}_2$  过程存在液相内的反应和气液间的相间传质过程，需要对组分运输方程中的反应和相间传质源相进行求取。对于 MEA 与  $\text{CO}_2$  的反应机理，Sada 等<sup>[15]</sup>认为其可视为如式 (9) 所示的二级不可逆反应：

$$R = k_2 c_{\text{CO}_2} c_{\text{MEA}}. \quad (9)$$

其中， $R$  为反应速率， $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ； $k_2$  为二级反应速率常数， $\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ； $c$  为浓度， $\text{mol}/\text{m}^3$ 。

对于相间  $\text{CO}_2$  的传质过程，假定在液相薄膜中达到稳定反应吸收状态，则在液膜对  $\text{CO}_2$  做物料衡算获得下式：

$$D_{\text{CO}_2, \text{L}} \left( \frac{\partial^2 c_{\text{CO}_2, \text{L}}}{\partial x^2} \right) - k_2 c_{\text{MEA}} c_{\text{CO}_2, \text{L}} = 0. \quad (10)$$

边界条件为

$$c_{\text{CO}_2,\text{L}} = c_{\text{CO}_2,\text{L}}^{\text{I}}, \quad x = 0, \quad (11)$$

$$c_{\text{CO}_2,\text{L}} = c_{\text{CO}_2,\text{L}}, \quad x \rightarrow \infty. \quad (12)$$

其中,  $D_{\text{CO}_2,\text{L}}$  为  $\text{CO}_2$  在液相内的扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $x$  表示离相界面的距离,  $\text{m}$ ;  $c_{\text{CO}_2,\text{L}}^{\text{I}}$  表示相界面处液相  $\text{CO}_2$  浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  $\text{I}$  表示相界面。

求解式 (10) 即可获取  $\text{CO}_2$  的液相传质总通量为<sup>[16]</sup>

$$N_{\text{CO}_2} = \sqrt{k_2 c_{\text{MEA,bulk}} D_{\text{CO}_2,\text{L}}} (c_{\text{CO}_2,\text{L}}^{\text{I}} - c_{\text{CO}_2,\text{L}}). \quad (13)$$

其中,  $N_{\text{CO}_2}$  代表相界面处的  $\text{CO}_2$  通量,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;  $c_{\text{MEA,bulk}}$  代表液相主体 MEA 浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。

在气液界面处, 稳态条件下气液两相传质通量应一致:

$$D_{\text{CO}_2,\text{V}}(c_{\text{CO}_2,\text{V}} - c_{\text{CO}_2,\text{V}}^{\text{I}})/\Delta x = \sqrt{k_2 c_{\text{MEA,bulk}} D_{\text{CO}_2,\text{L}}} (c_{\text{CO}_2,\text{L}}^{\text{I}} - c_{\text{CO}_2,\text{L}}). \quad (14)$$

其中,  $\Delta x$  取垂直于界面方向单元格尺寸,  $\text{m}$ ;  $c_{\text{CO}_2,\text{V}}^{\text{I}}$  表示相界面处气相  $\text{CO}_2$  浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。

稳态条件下气液两相  $\text{CO}_2$  浓度服从亨利定律:

$$c_{\text{CO}_2,\text{V}}^{\text{I}} = H c_{\text{CO}_2,\text{L}}^{\text{I}}. \quad (15)$$

式中  $H$  为亨利系数。

由式 (14) 和式 (15) 即可获取界面处气液两侧  $\text{CO}_2$  浓度以及界面传质通量, 由此相应的相间传质质量源相可表示为

$$S = N_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2} \cdot |\nabla \alpha|. \quad (16)$$

式中  $M_{\text{CO}_2}$  为  $\text{CO}_2$  摩尔质量,  $\text{kg}/\text{mol}$ ;  $|\nabla \alpha|$  表示单元格相界面面积除以体积, 用液相分率梯度的模进行计算,  $\text{m}^{-1}$ 。

### 1.3 物理性质

由于 MEA 反应吸收  $\text{CO}_2$  过程中气液两相性质随着温度和组成变化, 气液密度、黏度、扩散系数以及  $\text{CO}_2$  的亨利系数和反应常数  $k_2$  等均根据实验关联式进行修正计算<sup>[17]</sup>; 由于微通道内的液膜很薄, 反应吸收的热效应对温度的改变很有限, 液膜入口到出口的最大温差仅为 1 K 左右, 而在液膜流动截面上的温度变化更小, 所以认为液膜内温度保持在 298.15 K, 且可以忽略 Rayleigh 效应的影响<sup>[3]</sup>; 此外在模型中给定的 0.6 mm 通道宽度尺度下, 拉普拉斯压力对于相平衡的影响基本可以忽略<sup>[18]</sup>, 气液相平衡不须修正。

MEA- $\text{CO}_2$  溶液的表面张力采用根据实验回归的式 (17) 计算<sup>[19]</sup>:

$$\sigma = \sigma_{\text{aq}} + \sigma_{\text{ion}} - 27494.72 \beta \omega_{\text{MEA}}/T, \quad (17)$$

其中,  $\beta$  为溶液中  $\text{CO}_2$  载荷, 表示 1 mol MEA 所吸收的  $\text{CO}_2$  的量,  $\text{mol}/\text{mol}$ ;  $\omega_{\text{MEA}}$  为吸收液

中 MEA 质量分数;  $T$  为温度, 恒定在 298.15 K。式 (17) 右边三项分别表示初始溶液表面张力、由于吸收  $\text{CO}_2$  生成的离子对表面张力的贡献以及吸收液中离子的水解、离子与剩余 MEA 作用以及离子与水作用对表面张力的贡献。因此在 MEA 对  $\text{CO}_2$  反应吸收的过程中, 液膜表面的表面张力将会呈现较为复杂的状态, 由此对应产生的 Marangoni 对流同样也会存在复杂的流动模式。

此外, 对于微通道内的降液膜, 由于通道很窄, 在固液相互作用下液膜将会在通道内形成一个半月板, 由于半月板的存在气液传质面积将会增大。半月板的形状则取决于液相在微通道壁面的接触角, 数值模拟采用的接触角为  $15^\circ$  [4], 符合一般情况[8]。

## 1.4 网格划分及数值格式

计算网格选用结构化六面体网格, 网格总数为 561 600 个, 沿  $x$  方向靠近壁面的 0.3 mm 液膜区域内网格宽度为 0.02 mm, 气相区域内网格宽度从 0.02 mm 逐渐变化到 0.2 mm。 $y$  方向和  $z$  方向的网格均匀分布, 分别为 0.25 和 0.02 mm。求解器选用 FLUENT 14.0, 传质输运方程采用 FLUENT 中的 UDS (用户自定义标量方程) 编写, Marangoni 力动量源相、相间组分传递源相以及反应质量源相均使用 UDF (用户自定义函数) 编写。压力速度耦合方程使用 PISO 方法, 压力项的空间差分使用 PRESTO! 算法, 气液相界面通过精度较高的 Geo-Reconstruct 算法重构得到, 各方程的计算精度均为  $10^{-5}$ , 非稳态时间步长为  $10^{-5}$  s。由于液膜流动和 Marangoni 流动本质上是不稳定的, 液相出口浓度及流量均不可能达到严格数学意义上的稳定, 所以求解过程中液相出口流量及浓度值的平均值均保持不变, 即可视为反应吸收过程达到稳定, 获得稳态解。过程模拟中采用了多个网格密度方案, 当逐渐增大网格密度时, 不同网格密度下计算获取的稳态解差异逐渐变小, 本文数值计算的网格密度无关性确认即据此进行, 前述的网格划分是网格密度无关确认后的使用方案。

## 2 结果与讨论

### 2.1 增强因子的计算与验证

Marangoni 对流对传质的增强效果通常使用传质系数的增强因子来表示, 增强因子为有 Marangoni 对流和无 Marangoni 对流时传质系数的比值。Sobieszuk 等[4]仅给出了 Marangoni 对流的增强因子数值作为实验结果, 因此本文将模拟得到的增强因子与 Sobieszuk 等[4]的实验值来进行比较, 以验证在同等参数条件时, 不同吸收液浓度下数值模拟得到的 Marangoni 对流增强因子的变化是否符合实验结果。

CO<sub>2</sub> 相间总传质通量可由式(18)根据模拟计算结果进行计算:

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{Q_{V,\text{in}}c_{\text{CO}_2,\text{in}} - Q_{V,\text{out}}c_{\text{CO}_2,\text{out}}}{bL}, \quad (18)$$

进而可得到总传质系数:

$$K = \frac{N_{\text{CO}_2}}{(c_{\text{CO}_2,\text{in}} - c_{\text{CO}_2,\text{out}}) / \ln(c_{\text{CO}_2,\text{in}} / c_{\text{CO}_2,\text{out}})}. \quad (19)$$

气相传质系数使用式 (20) 进行计算<sup>[20]</sup>:

$$k_V = \frac{D_{\text{CO}_2,V} \nabla c_{\text{CO}_2,V} \cdot \mathbf{n}}{\bar{c}_{\text{CO}_2,V} - c_{\text{CO}_2,V}^I}, \quad (20)$$

则液相传质系数 $k_L$ 可由式(21)计算:

$$k_L = \frac{1}{1/K - 1/k_V}. \quad (21)$$

考虑 Marangoni 对流和不考虑时液相传质系数分别用 $k_{L,\text{Ma}}$ 、 $k_{L,0}$ 表示, 则 Marangoni 对流的增强因子  $E$  为

$$E = k_{L,\text{Ma}} / k_{L,0}. \quad (22)$$

其中,  $Q_{V,\text{in}}$ 和 $Q_{V,\text{out}}$ 分别为气相进出口体积流量, L/s;  $b$ 为通道宽度, m;  $L$ 为通道长度, m;  $K$ 为总传质系数, m/s;  $\bar{c}_{\text{CO}_2,V}$ 表示气相主体 CO<sub>2</sub> 的浓度, mol/m<sup>3</sup>;  $k_V$ 和 $k_L$ 分别为气相和液相传质系数, m/s。

为了验证本文中的数值模拟方法对于 Marangoni 增强效果计算的有效性, 取 CO<sub>2</sub> 进口体积分数在 23% 时, 根据与实验一致的参数条件<sup>[4]</sup>, 对不同 MEA 浓度下单通道降液膜中的 Marangoni 效应增强因子进行计算, 反应吸收在 298.15 K, 101.325 kPa 下进行, 气相进口流量为  $1.14 \times 10^{-4}$  L/s, 液相进口流量为  $1.31 \times 10^{-5}$  L/s。

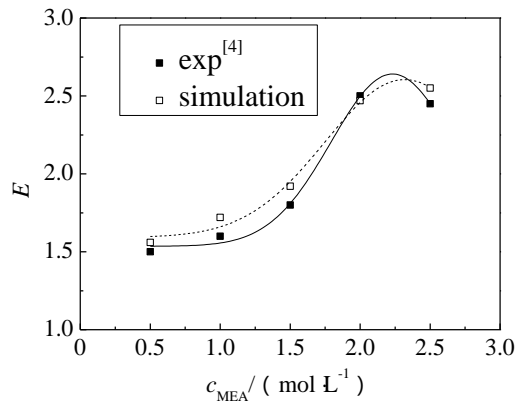


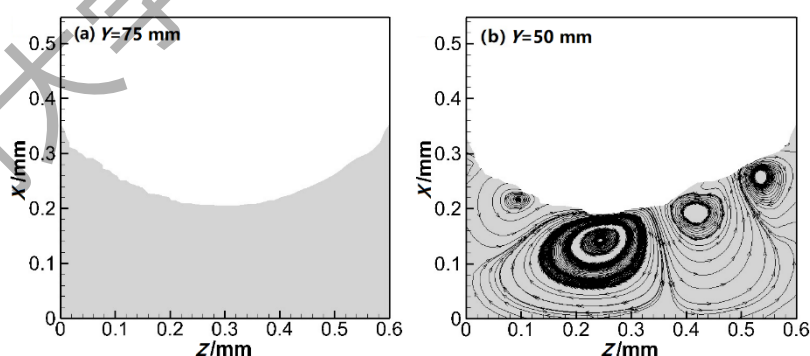
图 2 入口 CO<sub>2</sub> 体积分数为 23% 时的 Marangoni 增强因子

Fig.2 Marangoni enhancement factor at inlet CO<sub>2</sub> volume fraction of 23%

如图 2 所示, 当入口  $\text{CO}_2$  的体积分数为 23% 时, 数值模拟得到的 Marangoni 对流增强因子与实验得到的结果基本符合, 证明了本文所建立的数值模型和计算的可靠性。在该  $\text{CO}_2$  入口体积分数下, 入口 MEA 浓度越高, Marangoni 增强因子越强。在较高的 MEA 浓度下 Marangoni 增强因子为 2.5 倍左右, 这是由于在更高的 MEA 浓度下, 反应吸收更强, 溶液中生成物浓度更高, 溶液表面张力的变化对各组分浓度更加敏感, Marangoni 对流更容易发生。

## 2.2 微通道内 Marangoni 对流及其影响

降膜 MEA 溶液反应吸收  $\text{CO}_2$  过程的数值模拟, 采用与 2.1 节中一致的流量和浓度参数条件进行, 垂直于液膜流动方向截面的流线图如图 3 所示。在图 3 中, 除了在靠近液相入口处, 气液界面处产生的小对流胞即为 Marangoni 对流。由于对流胞的存在可使更深层的 MEA 被带到界面附近, 从而维持更大的  $\text{CO}_2$  吸收量。在  $Y=75 \text{ mm}$  处, 液膜截面为规则的半月板形状, 此时还没有 Marangoni 对流发生; 而在  $Y=50 \text{ mm}$  处, 液膜截面上气液界面附近存在着多个 Marangoni 对流胞, 对流胞的最大速度为  $7 \text{ mm/s}$  左右。沿着流道长度, 随着反应传质过程的逐渐进行, 液相内组分的变化逐渐减小, 表面张力的差异也逐渐变小, Marangoni 对流逐渐减弱, 而且 Marangoni 对流胞逐渐向固液界面处迁移, 在凹液面中心处 Marangoni 对流逐渐消失。在  $Y=5 \text{ mm}$  处仅在靠壁面液层处存在两个对流胞, 并且对流胞速度最大值也减小至  $3 \text{ mm/s}$ 。此外, 由于 Marangoni 对流的发生, 液膜界面处会产生一定的形变, 而不再是规则的半月板形。





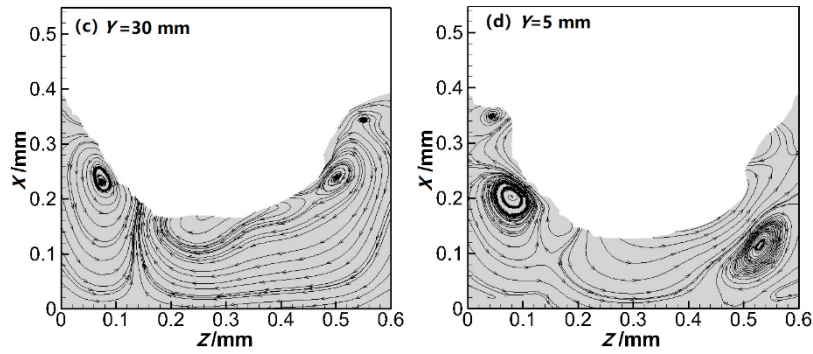


图3 液膜流动方向上的截面流动形态

Fig.3 Section shape of liquid film in the direction of flow

相应的定量的数据可以从图4的界面传质通量以及图5的 $\text{CO}_2$ 载荷中观察到。从图4中可以看到，在降膜入口处，由于气液刚开始接触，传质推动力最大，所以传质通量最大，但是进入液膜并与MEA反应的 $\text{CO}_2$ 总量并不多，液相内的生成物浓度很低，对于表面张力的影响并不大，因此在贴近入口处，考虑Marangoni对流与不考虑其时传质通量最大值差别不大。但是沿着流道向下，随着气液传质的逐渐进行，进入液膜内的 $\text{CO}_2$ 量逐渐增加，液相内组成变化更为显著，液相表面张力产生更大的改变。在液膜流动的中段区域，考虑Marangoni效应时传质通量的明显大于不考虑Marangoni对流时的结果，该区域内Marangoni对传质的增强效果最大。但是在接近出口处时，传质推动力减弱，液相中组分的变化程度变小，表面张力梯度也更小，Marangoni对流随之变弱，因而在接近出口时Marangoni对传质的增强效果逐渐消失。

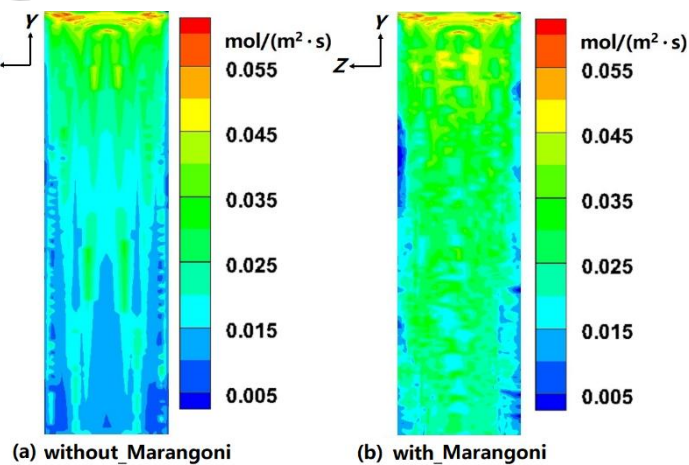


图4 气液界面传质通量

Fig.4 Mass transfer flux between gas and liquid interface

如图 5 所示, 由于靠近壁面附近沿液膜流动方向的速度较小, 因此通过反应吸收进入液相中的  $\text{CO}_2$  以及反应生成物不断累积在液膜表面, 从而导致该处  $\text{CO}_2$  载荷达到饱和值  $0.65 \text{ mol/mol}$ , 与文献[21]中同等条件下的数据一致。在不考虑 Marangoni 对流时, 液膜表面光滑, 且为规则的半月板形状,  $\text{CO}_2$  以及反应生成物主要集中在液膜表面处, 而没有到达液膜内部的  $\text{CO}_2$ ; 而在考虑 Marangoni 对流时, 液膜表面会产生一定程度的形变, 并且处在液膜表层的  $\text{CO}_2$  以及反应生成物会被带到液膜底层, 而液膜内部的 MEA 则会被带到界面附近, 在图 4 中表现为考虑 Marangoni 对流时界面处会产生更大的传质通量值。此外靠近两侧壁面处的液膜形变更明显, 与图 3 中流线的变化一致。

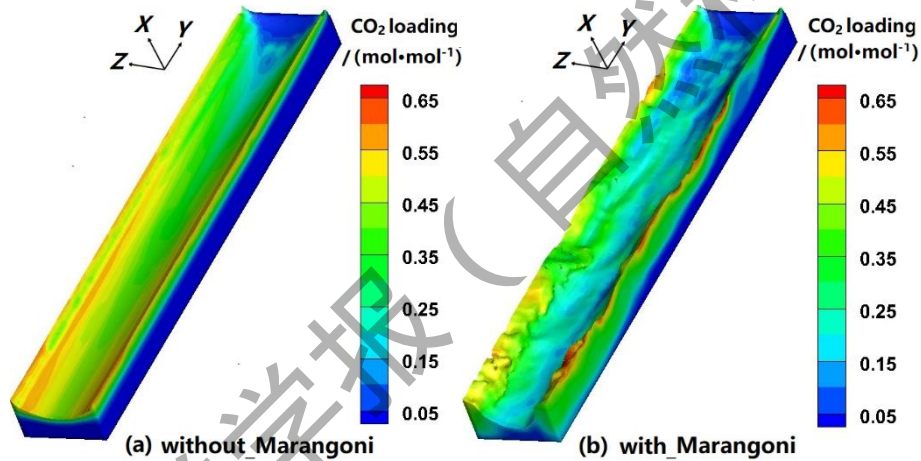


图 5 液相  $\text{CO}_2$  载荷

Fig.5  $\text{CO}_2$  loading in liquid phase

### 2.3 适宜吸收工业烟道气的 MEA 浓度

由于 Marangoni 对流可明显提升 MEA 溶液吸收  $\text{CO}_2$  的效果, 所以有必要在工业应用前提下考虑 Marangoni 对流的影响。常规燃气、燃油、燃煤烟道气的组成(体积分数)如下:  $\text{N}_2$  (82%~89%),  $\text{CO}_2$  (8%~15%),  $\text{O}_2$  (3%~5%), 少量  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$ [22]。这意味着工业实际中都是对低浓度的  $\text{CO}_2$  进行吸收, 从提高  $\text{CO}_2$  吸收率的角度来说, MEA 溶液应当越高越好, 但更高的 MEA 浓度会对设备本身造成腐蚀, 因此需要选用合适的 MEA 溶液浓度值。目前在加入缓蚀剂的情况下, MEA 浓度可达到  $5 \text{ mol/L}$  (质量分数 30%) 左右[23]。

当气相  $\text{CO}_2$  入口体积分数为 15% 时, 采用与 2.1 节一致的参数条件, 不同 MEA 进口浓

度下的 Marangoni 增强因子值如图 6 所示。为能更直接的考察 Marangoni 对流对 CO<sub>2</sub> 吸收带来的影响，使用 CO<sub>2</sub> 吸收率表征 CO<sub>2</sub> 吸收效果，由式 (23) 计算，结果如图 6 所示。

$$X_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{Q_{V,\text{out}}x_{\text{CO}_2,\text{out}}}{Q_{V,\text{in}}x_{\text{CO}_2,\text{in}}} \quad (23)$$

式中， $X_{\text{CO}_2}$  为 CO<sub>2</sub> 吸收率， $x_{\text{CO}_2}$  为 CO<sub>2</sub> 体积分数。

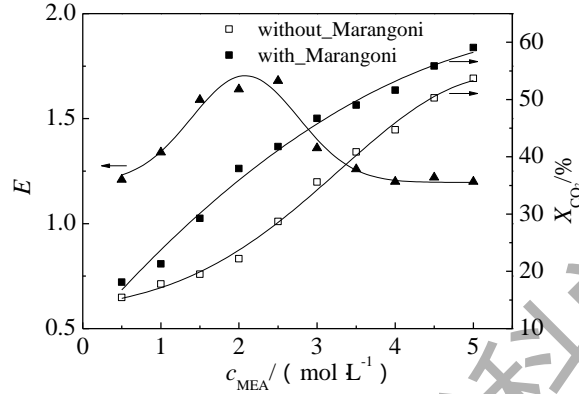


图 6 入口 CO<sub>2</sub> 体积分数为 15% 时的 Marangoni 增强因子和 CO<sub>2</sub> 吸收率

Fig.6 Marangoni enhancement factor and absorptivity at inlet CO<sub>2</sub> volume fraction of 15%

从图 6 中可以看到在微通道内，考虑 Marangoni 效应时在更低的 MEA 浓度下即可达到不考虑 Marangoni 时的 CO<sub>2</sub> 转化率；在 MEA 浓度低于 3 mol/L 时，MEA 浓度越高，Marangoni 增强效果也越强，更容易得到 CO<sub>2</sub> 的目标转化率；但是在 MEA 浓度足够高时，Marangoni 增强效果反而下降。同时，从图 6 中看出，当 MEA 浓度增大到 3 mol/L 以上时，Marangoni 增强因子不再继续增大，反而减小，一方面是由于在 MEA 浓度达到 3 mol/L 时，从入口开始 CO<sub>2</sub> 吸收量很大，生成物浓度很快就达到一个饱和值，沿液膜流动方向上生成物浓度变化并不大，所产生的 Marangoni 对流反而变小，另一方面是由于在 MEA 浓度变大时液相黏度变大，不利于 Marangoni 对流的发展。

对于本文微通道模型以及在对应的气液流量下，气相 CO<sub>2</sub> 入口体积分数为 15% 时，利用 Marangoni 对流对反应吸收的增强效果角度来说，较为合理的 MEA 浓度为 2.5 mol/L 左右。对于在其他的气液流量、气相 CO<sub>2</sub> 浓度和微通道结构来说，也存在各自适宜的 MEA 浓度值，表明在微通道内存在有效利用 Marangoni 对流增强 MEA 反应传质吸收 CO<sub>2</sub> 过程的可能性，但仍然需要更进一步具有针对性的实验和数值模拟研究。

### 3 结论

对于建立的微通道降膜反应器内 MEA 吸收 CO<sub>2</sub> 反应传质模型的三维数值模型，计算结果表明由于 Marangoni 对流的影响，液膜表面的 CO<sub>2</sub> 以及反应生成物会被带到液膜内部，使

得界面传质通量值会有明显的提升,在微通道内的液膜受 Marangoni 对流的影响,界面处会发生一定形变,且 Marangoni 对流倾向于向两侧壁面发展。

当 CO<sub>2</sub> 初始体积分数为工业条件下的 15% 时,在不同浓度的 MEA 溶液下, Marangoni 增强因子随着 MEA 浓度的升高而变大,但是当 MEA 浓度达到一定大小时,增强效果反而减小,并且 Marangoni 对流对 CO<sub>2</sub> 转化率的提升效果也开始变弱。该研究结果对于工业上使用 MEA 溶液降膜吸收 CO<sub>2</sub> 具有一定参考价值,而对于不同微通道结构下的适宜 MEA 浓度值,仍然需要更进一步具有针对性的实验和数值模拟研究。

### 参考文献:

- [1] LI K, LEIGH W, FERON P, et al. Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO<sub>2</sub> capture process: techno-economic assessment of the MEA process and its improvements[J]. Applied Energy, 2016, 165: 648-659.
- [2] LOKHAT D, DOMAH A K, PADAYACHEE K, et al. Gas-liquid mass transfer in a falling film microreactor: effect of reactor orientation on liquid-side mass transfer coefficient[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 155: 38-44.
- [3] ZANFIR M, GAVRIILIDIS A, WILLE C, et al. Carbon dioxide absorption in a falling film microstructured reactor: experiments and modeling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(6): 1742-1751.
- [4] SOBIESZUK P, POHORECKI R, CYGAŃSKI P, et al. Marangoni effect in a falling film microreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 164(1): 10-15.
- [5] WARMUZIŃSKI K, BUZEK J, PODKAŃSKI J. Marangoni instability during absorption accompanied by chemical reaction[J]. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 1995, 58(2): 151-160.
- [6] BUZEK J, PODKAŃSKI J, WARMUZIŃSKI K. The enhancement of the rate of absorption of CO<sub>2</sub> in amine solutions due to the Marangoni effect[J]. Energy Conversion and Management, 1997, 38(2): S69-S74.
- [7] FU B R, TSOU M S, PAN C. Flow-pattern-based correlations for pressure drop during flow boiling of ethanol-water mixtures in a microchannel[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 61: 332-339.
- [8] LAM K F, SORENSEN E, GAVRIILIDIS A. Review on gas-liquid separations in microchannel devices[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(10): 1941-1953.
- [9] Zhuang Y J, Zhu Q Y. Numerical study on combined buoyancy-Marangoni convection heat and mass transfer

- of power-law nanofluids in a cubic cavity filled with a heterogeneous porous medium[J]. *International Journal of Heat & Fluid Flow*, 2018, 71: 39-54.
- [10] 钟亦兴, 卓亚运, 王振风, 等. 正庚烷-丙酮混合物蒸发过程中的 Marangoni 对流[J]. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 2017, 56(3): 264-369.
- [11] HIRT C W, NICHOLS B D. Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries[J]. *Journal of Computational Physics*, 1981, 39(1): 201-225.
- [12] OSHER S, SETHIAN J A. Fronts propagating with curvature-dependent speed: algorithms based on Hamilton-Jacobi formulations[J]. *Journal of Computational Physics*, 1988, 79(1): 12-49.
- [13] YOUNGS D L. Time-dependent multi-material flow with large fluid distortion[M]//Morton K W, Baines M J. *Numerical Methods for Fluid Dynamics*. New York: Academic Press, 1982: 274-285.
- [14] BRACKBILL J U, KOTHE D B, ZEMACH C. A continuum method for modeling surface tension[J]. *Journal of computational physics*, 1992, 100(2): 335-354.
- [15] SADA E, KUMAZAWA H, Butt M A. Analytical approximate solutions for simultaneous absorption with reaction[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1976, 54(1/2): 97-100.
- [16] FREGUIA S, ROCHELLE G T. Modeling of CO<sub>2</sub> capture by aqueous monoethanolamine[J]. *AIChE Journal*, 2003, 49(7):1676-1686.
- [17] 司南. 乙醇胺(MEA)溶液吸收 CO<sub>2</sub> 的试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009: 42-49.
- [18] 张茂林, 郭平. 毛细管压力影响油气体系相平衡的理论研究与应用[J]. *天然气工业*, 2000, 20(5): 53-56.
- [19] 付东, 徐怡斐, 王兰芬, 等. MEA-CO<sub>2</sub>-水溶液表面张力实验和模型[J]. *中国科学: 化学*, 2012, 42(6): 136-143.
- [20] HAELSSIG J B, TREMBLAY A Y, THIBAUT J, et al. Direct numerical simulation of interphase heat and mass transfer in multicomponent vapour-liquid flows[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53(19/20): 3947-3960.
- [21] 李晗, 陈健. 单乙醇胺吸收 CO<sub>2</sub> 的热力学模型和过程模拟[J]. *化工学报*, 2014, 65(1): 47-54.
- [22] 肖九高. 烟道气中二氧化碳回收技术的研究[J]. *现代化工*, 2004, 24(5): 47-49.
- [23] AL-MASABI F H, CASTIER M. Simulation of carbon dioxide recovery from flue gases in aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5(6): 1478-1488.

# Effects of Marangoni convection on CO<sub>2</sub> absorption by monoethanolamine in microchannel

GUO Jia, ZHU Yunfei, SHA Yong\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The absorption of CO<sub>2</sub> by the monoethanolamine (MEA) solution in a falling film microreactor was studied using the multiphase flow numerical simulation method coupled with the VOF (volume of fluid) model and Level Set model. Based on the flow-reaction-mass transfer model of the MEA-CO<sub>2</sub> system, the enhancement effect of the Marangoni convection on the absorption in the falling film microreactor was analyzed. The enhancement factor of the Marangoni convection obtained with the numerical simulation was in good agreement with the experimental results in the literature. Under the CO<sub>2</sub> concentration in industrial exhaust, considering the absorptivity and the enhancement factor of the Marangoni convection at different concentrations of the MEA solution, the optimum concentration to enhance the effect of the Marangoni convection on the absorption was obtained. Results from this work can be helpful for further industrial application.

**Keywords:** numerical simulation; falling film microreactor; Marangoni convection; monoethanolamine- CO<sub>2</sub>